

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日

2002年3月14日 (14.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 02/21616 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/02,  
4/62, 4/38, 4/04, 10/40, 4/66

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07519

(22) 国際出願日: 2001年8月31日 (31.08.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-265900 2000年9月1日 (01.09.2000) JP  
特願2000-265901 2000年9月1日 (01.09.2000) JP  
特願2000-401501  
特願2001-254261 2000年12月28日 (28.12.2000) JP  
2001年8月24日 (24.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP];  
〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福井厚史  
FUJIKU, Atsushi [JP/JP]; 〒631-0811 奈良県奈良市

秋篠町969-12 Nara (JP). 横本卓哉 (HASHIMOTO, Takuya) [JP/JP]; 〒573-0026 大阪府枚方市朝日丘町17-27-426 Osaka (JP). 横本靖幸 (YUSUMOTO, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒570-0031 大阪府守口市橋波東之町3丁目8番18-305号 Osaka (JP). 中村 宏 (NAKAMURA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒572-0084 大阪府寝屋川市香里南之町7-22 西尾ハウス505号 Osaka (JP). 藤本正久 (FUJIMOTO, Masahisa) [JP/JP]; 〒538-0002 大阪府大阪市旭区大宮4-1-14 Osaka (JP). 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]; 〒573-1102 大阪府枚方市北橋葉町4-33 Osaka (JP).

(74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).

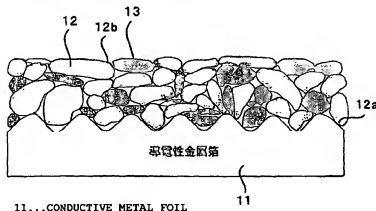
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NO, NI, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーロシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

/続表有)

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極及びその製造方法



11...CONDUCTIVE METAL FOIL

(57) Abstract: A negative electrode for a lithium secondary cell, characterized in that it is prepared by a method comprising providing a conductive metal foil having a surface roughness of 0.2 μm or more as a collector and a mixture of active material particles containing silicon and/or a silicon alloy with a conductive metal powder and sintering the mixture on the surface of the collector; and a lithium secondary cell comprising the negative electrode.

/続表有)

WO 02/21616 A1



LU, MC, NI, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子と、導電性金属粉末の混合物を、集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴とするリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池。

## 明 細 書

## リチウム二次電池用負極及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、リチウム二次電池用電極及びその製造方法並びにリチウム二次電池に関するものである。

## 10 背景技術

リチウム二次電池の負極にリチウム金属を用いると、高い充放電容量を得ることができるが、充電の際にリチウム金属が負極上にデンドライト状に析出するため、内部短絡等を発生し易いという問題を有している。

- このような問題を生じず、かつ高い充放電容量を期待することができるものとして、Si、Sn、Alなどのリチウムと合金化する金属を負極活物質として用いることが考えられる。しかしながら、このような合金化する金属を活物質として用いると、高容量を期待することはできるが、充放電の繰り返しにより、その体積が大きく変化するため、活物質が微粉化し、集電体から剥離するという問題がある。

- 20 特開平11-339777号公報では、活物質としてケイ素粉末を含有するスラリーを集電体上に塗布した後、非酸化性雰囲気下でこれを焼成することにより、集電体と活物質の間の接触抵抗を低減することが提案されている。

- また、特公平11-2948205号では、リチウム二次電池の負極として、ケイ素またはケイ素とカーボンの複合物を導電性金属基材上に塗布し、非酸化性雰囲気下で焼結したものを用いることが提案されてい

る。

また、特開平2000-12089号公報では、ケイ化銅またはケイ素と導電性カーボンまたは導電性金属との複合体を導電性金属箔と焼結したものを用いることが提案されている。また、特開2000-12088号公報では、平均粗さ0.03  $\mu\text{m}$ 以上の集電体上に活物質を結着剤により付着させたものを用いることが提案されている。

しかしながら、上記の従来の方法によっても、十分に良好な充放電サイクル特性を得ることができず、実用的なリチウム二次電池用負極とすることができないという問題があった。

10

#### 発明の開示

本発明の目的は、高い充放電容量を得ることができ、かつ充放電特性に優れたリチウム二次電池用電極及びその製造方法並びにこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

15 本発明の第1の局面に従うリチウム二次電池用負極は、表面粗さ $R_a$ が0.2  $\mu\text{m}$ 以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴としている。

20 本発明の第2の局面に従うリチウム二次電池用負極は、表面粗さ $R_a$ が0.2  $\mu\text{m}$ 以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴としている。

25 本発明の第3の局面に従うリチウム二次電池用負極の製造方法は、表面粗さ $R_a$ が0.2  $\mu\text{m}$ 以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を形成する工程と、該混合物の層を導電性金属箔の表面上に配置した状

態で非酸化性雰囲気下で焼結する工程とを備えることを特徴としている。

- 本発明の第４の局面に従うリチウム二次電池用負極の製造方法は、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu\text{m}$  以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を形成する工程と、該活物質粒子の層を導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下で焼結する工程とを備えることを特徴としている。

- 本発明の第５の局面に従うリチウム二次電池用電極は、リチウムと合金化する材料からなる活物質粒子の層が集電体上に設けられており、活物質粒子の層において活物質粒子が焼結によって互いに結合されており、かつ活物質粒子中にリチウムと合金化しない成分が拡散していることを特徴としている。

- 本発明の第６の局面に従うリチウム二次電池用負極は、導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末の混合物を集電体の表面上で還元性雰囲気下に焼結して得られることを特徴としている。

- 本発明の第７の局面に従うリチウム二次電池用負極の製造方法は、導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末の混合物を配置する工程と、該混合物を上記導電性金属箔の表面上に配置した状態で還元性雰囲気下に焼結させる工程とを備えることを特徴としている。

- 本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の第１、第２、または第６の局面の負極、本発明の第３、第４、または第７の局面の方法から製造された負極、または本発明の第５の局面の電極からなる負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴としている。

- 以下、本発明の第１～第７の局面において共通する事項については、「本発明」として説明する。

本発明においては、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体として用いることが好ましい。この表面粗さ  $R_a$  の値は、焼結する前の値である。このような表面粗さ  $R_a$  を有する導電性金属箔を集電体として用いることにより、活物質粒子と導電性金属粉末の混合物と金属箔表面との接触面積が大きくなるため、非酸化性雰囲気下及び還元性雰囲気下での焼結が効果的に起こり、活物質粒子と導電性金属粉末と集電体との密着性が大きく向上する。このため、充放電反応においてリチウムを吸蔵・放出する際に生じる活物質の大きな体積膨張及び収縮と、微粉化による活物質の集電体からの剥離が抑制される。また、導電性金属粉末を混合せずに、活物質粒子のみを用いた場合にも、集電体との接触面積を大きくすることができ、活物質粒子と集電体との密着性を高めることができる。

導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  の上限は、特に限定されるものではないが、後述するように、導電性金属箔の厚みが  $10 \sim 100 \mu m$  の範囲にあることが好ましいので、実質的には表面粗さ  $R_a$  の上限は  $10 \mu m$  以下である。

また、表面粗さ  $R_a$  と局部山頂の平均間隔  $S$  は、 $100 R_a \geq S$  の関係を有することが好ましい。表面粗さ  $R_a$  及び局部山頂の平均間隔  $S$  は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、例えば、表面粗さ計により測定することができる。

また、本発明において、導電性金属粉末を活物質粒子に混合した状態で焼結した場合、活物質粒子の周囲に導電性金属粉末による強固な導電性のネットワークが形成される。このため、微粉化が生じても集電性が保たれ、接触抵抗が大きくなるのを抑制することができる。

本発明において集電体として用いる導電性金属箔としては、例えば銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせか

- らなる合金のものを挙げることができる。特に、活物質粒子中に拡散し易い金属元素を含有するものが好ましい。このような観点からは、銅箔または銅合金箔であることが好ましい。銅元素は、熱処理により活物質粒子中に拡散し易く、焼結における活物質粒子との結合性の向上を期待
- 5 することができる。表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である銅箔としては、例えば、電解銅箔及び電解銅合金箔が挙げられる。電解銅箔及び電解銅合金箔は、銅箔の表面に電解法により、銅または銅合金を析出させたものである。また、表面に電解法による銅または銅合金を形成したその他の金属箔であってもよい。このようなものとして、ニッケル箔の表面に
- 10 電解法により銅または銅合金を析出させたものを挙げることができる。

- また、本発明において、活物質粒子と混合する導電性金属粉末としては、上記導電性金属箔と同様の材質のものを好ましく用いることができる。具体的には、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金または混合物である。特に、導電性金
- 15 属粉末としては銅粉末が好ましく用いられる。活物質粒子と導電性金属粉末の混合物を集電体の表面上で焼結することにより、導電性金属箔及び／または導電性金属粉末中の金属成分が活物質粒子中に拡散し、活物質粒子の周辺にこの金属成分が偏在した状態になると考えられる。金属成分として、銅などのような、リチウムと合金化しない金属成分を用い
- 20 ることにより、この金属成分が偏在した箇所において充放電反応時の体積の膨張収縮が抑制されるため、集電体からの活物質の剥離及び集電体材料の微粉化が抑制され、充放電サイクル特性に優れたものとして行うことができる。

- 本発明において用いる活物質粒子として、ケイ素及び／またはケイ素
- 25 合金の粉末が挙げられる。ケイ素合金としては、ケイ素と他の1種以上の元素との固溶体、ケイ素と他の1種以上の元素との金属間化合物、ケ

イ素と他の1種以上の元素との共晶合金などが挙げられる。合金の作製方法としては、アーク溶解法、液体急冷法、メカニカルアロイング法、スパッタリング法、化学気相成長法、焼成法などが挙げられる。特に、液体急冷法としては、単ロール急冷法、双ロール急冷法、及びガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスクアトマイズ法などの各種アトマイズ法が挙げられる。

また、本発明において用いる活物質粒子としては、ケイ素及び/またはケイ素合金の粒子表面を金属等で被覆したものをを用いてもよい。被覆方法としては、無電解めっき法、電解めっき法、化学還元法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法などが挙げられる。粒子表面を被覆する金属としては、導電性金属箔や導電性金属粉末と同じ金属であることが好ましい。導電性金属箔及び導電性金属粉末と同じ金属を、被覆することにより、焼結の際の集電体及び導電性金属粉末との結合性が大きく向上し、さらに優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

本発明において用いる活物質粒子として、リチウムと合金化する材料からなる粒子を用いてもよい。リチウムを合金化する材料としては、上記のケイ素及びケイ素合金の他に、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びこれらの合金などが挙げられる。

本発明において用いる活物質粒子の平均粒径は、特に限定されないが、効果的な焼結を生じるためには、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。活物質粒子の平均粒径が小さいほど、良好なサイクル特性が得られる傾向にある。また、本発明において用いる導電性金属粉末の平均粒径も、特に限定されるものではないが、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下



である。

- 本発明において導電性金属粉末の混合割合は、重量比で活物質粒子 1 に対して、0.05～50の範囲内であることが好ましい。導電性金属粉末の混合割合が少な過ぎると、良好な充放電サイクル特性が得られない場合があり、多過ぎると、活物質粒子の混合割合が相対的に少なくなるので、充放電容量が小さくなる。

しかしながら、活物質粒子の平均粒径が小さい場合には、導電性金属粉末が混合されていなくとも、すなわち活物質粒子のみでも良好な充放電サイクル特性が得られる場合がある。

- 10 本発明において、導電性金属箔の厚みは特に限定されるものではないが、10  $\mu\text{m}$ ～100  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、導電性金属箔上の活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層または活物質粒子の層からなる焼結体の厚みは、特に限定されるものではないが、100  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは10  $\mu\text{m}$ ～100  $\mu\text{m}$ である。
- 15 本発明における非酸化性雰囲気下での焼結は、例えば、窒素雰囲気下またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行う。水素雰囲気などの還元性雰囲気下で行ってもよい。焼結する際の熱処理の温度は、導電性金属箔、導電性金属粉末及び活物質粒子の融点以下の温度であることが好ましい。例えば、導電性金属箔及び導電性金属粉末として銅を用いた場合
- 20 には、融点である1083℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは200～500℃であり、さらに好ましくは300～450℃である。焼結する方法として、放電プラズマ焼結法やホットプレス法を用いてもよい。

- 活物質粒子として、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む粉末を用い、
- 25 活物質粒子中に銅元素を拡散させる場合、焼結する際の熱処理の温度を高くすると、多量の銅元素が活物質粒子中に拡散し、ケイ素と銅の金属

間化合物であるケイ化銅が形成される場合がある。ケイ化銅が形成されると、充放電サイクル特性が悪くなる傾向にあるので、X線回折でケイ化銅の析出が検出されないような条件で焼結することが好ましい。

以上のような観点から、上記温度範囲で焼結することが好ましい。

- 5    また、本発明においては、活物質粒子と導電性金属粉末とバインダーを含むスラリー、または活物質粒子及びバインダーを含むスラリーを塗布して、集電体である導電性金属箔の上に、混合物の層または活物質粒子の層を形成することができる。バインダーは、焼結のための熱処理後も完全に分解せずに残存していることが好ましい。熱処理後もバインダーが分解せずに残存していることにより、焼結による活物質粒子と集電体との間の密着性の向上及び活物質粒子間の密着性の向上に加え、バインダーによる結着力も加わり、密着性をさらに高めることができる。従って、活物質粒子の微粉化及び活物質粒子の集電体からの剥離が抑制され、さらに良好な充放電サイクル特性を得ることができる。
- 10    本発明におけるバインダーとしては、ポリイミドが好ましく用いられる。ポリイミドは、例えばポリアミド酸を熱処理することによって得ることができる。この熱処理によりポリアミド酸が脱水縮合して、ポリイミドが生成する。本発明においては、ポリイミドのイミド化率が80%以上のものが好ましい。ポリイミドのイミド化率が80%未満であると、
- 20    活物質粒子及び集電体との密着性が良好でなくなる場合がある。ここで、イミド化率とは、ポリイミド前駆体に対する生成したポリイミドのモル%である。イミド化率80%以上のものは、例えば、ポリアミド酸のNMP（N-メチルピロリドン）溶液を100℃～400℃の温度で1時間以上熱処理することにより得ることができる。例えば、350℃で熱
- 25    処理する場合、熱処理時間が約1時間でイミド化率が約80%となり、約3時間でイミド化率は約100%となる。本発明では、焼結のための

熱処理後もバインダーは完全に分解せずに残存しているものであることが好ましいので、バインダーとしてポリイミドを用いる場合には、ポリイミドが完全に分解しない600℃以下の温度で焼結することが好ましい。

- 5     また、バインダーとして、フッ素原子を含むバインダーも好ましく用いることができる。フッ素原子を含むバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンが特に好ましい。ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンをバインダーとして用い、バインダーが完全に分解しないような温度で焼結のための熱処理を行なうことにより、さらに良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

以上のような観点から、焼結の際の熱処理温度は、上述のように、200～500℃が好ましく、さらに好ましくは300～450℃である。

- 15    また、本発明においては、集電体としての導電性金属箔の上に、活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層または活物質粒子の層を形成した後、焼結する前に、これらの層を導電性金属箔とともに圧延することが好ましい。このような圧延により、混合物の層または活物質粒子の層における充填密度を高めることができ、粒子間の密着性及び粒子と集電体との密着性を高めることができるので、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

- 20    また、本発明においては、導電性金属箔の表面の凹部に活物質粒子及び／またはバインダーが入り込んでいることが好ましい。導電性金属箔表面の凹部に活物質粒子及び／またはバインダーが入り込むことにより、混合物の層または活物質粒子の層と集電体との密着性をさらに高めることができる。

25    本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の負極もしくは上記本発明

の電極からなる負極または上記本発明の製造方法により製造された負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴としている。

- 本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$  など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのリチウム化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。
- 本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$  などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

図2は、本発明のリチウム二次電池用負極の一例を示す模式的断面図

- である。導電性金属箔 11 の上には、活物質粒子 12 と導電性金属粉末 13 が設けられており、これらは焼結されている。活物質粒子 12 には、導電性金属箔 11 からの金属成分が拡散した領域 12a 及び導電性金属粉末 13 からの金属成分が拡散した領域 12b が形成されている。導電性金属箔 11 から拡散する金属成分、及び導電性金属粉末 13 から拡散する金属成分が、リチウムと合金化しない金属成分である場合、これらの拡散領域 12a 及び 12b においては、活物質粒子 12 がリチウムを吸蔵する際に生じる体積の膨張が小さくなる。従って、活物質粒子 12 の導電性金属箔 11 からの剥離や、導電性金属粉末 13 からの剥離が抑制され、さらに活物質粒子 12 自身の微粉化も抑制されるので、充放電サイクル特性を向上させることができると考えられる。

#### 図面の簡単な説明

- 図 1 は、本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図である。

図 2 は、本発明に従う一例のリチウム二次電池用負極を示す模式的断面図である。

図 3 は、実施例において作製した電池 A18 及び A20 の負極の X 線回折プロファイルを示す図である。

- 20 図 4 は、実施例において作製した電池 A20 の負極の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図（倍率 1000 倍）である。

図 5 は、実施例において作製した電池 A20 の負極の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図（倍率 5000 倍）である。

- 25 図 6 は、実施例において作製した電池 C1 及び C3 の負極の X 線回折プロファイルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

5 (実験1)

[負極の作製]

導電性金属粉末としての平均粒径 $10\mu\text{m}$ のフレーク状銅粉末と、活物質粒子としての平均粒径 $50\mu\text{m}$ のケイ素粉末とを、重量比で4:1 (=1:0.25)となるように秤量し、乳鉢で乾式混合した。この混合物90重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部を含む8重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、負極合剤スラリーとした。

この負極合剤スラリーを、集電体である表面粗さRaが $0.5\mu\text{m}$ である電解銅箔(厚み $15\mu\text{m}$ )の片面に塗布し、乾燥した後これを圧延した。得られたものを、直径20mmの円板状に切り抜き、これをアルゴン雰囲気下で $700^{\circ}\text{C}$ 10時間熱処理し、焼結して負極とした。焼結体の厚み(集電体は含まない)は $50\mu\text{m}$ であった。

[正極の作製]

出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{CoCO}_3$ を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比が1:1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径17mmの金型でプレスし、加圧成形した後、空气中において、 $800^{\circ}\text{C}$ 24時間焼成し、 $\text{LiCoO}_2$ の焼成体を得た。これを乳鉢で粉碎し、平均粒径 $20\mu\text{m}$ に調製した。

得られた $\text{LiCoO}_2$ 粉末90重量部と、導電剤として人口黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、乾燥した後圧延した。得られたものを直径20mmの円板状に切り抜き、正極とした。

〔電解液の作製〕

- 5 電解液として、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解したものを作製した。

〔電池の作製〕

- 上記の正極、負極、及び電解液を用いて、扁平型のリチウム二次電池  
10 A1を作製した。

図1は、作製したリチウム二次電池の断面模式図であり、正極1、負極2、セパレーター3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

- 正極1及び負極2は、セパレーター3を介して対向している。これら  
15 は正極缶4及び負極缶5が形成する電池ケース内に収納されている。正極1は、正極集電体6を介して正極缶4に接続され、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な構造となっている。

(実験2)

- 20 ケイ素と、ニッケルまたは銅を原子比で9:1となるように混合し、単ロール急冷法により、 $\text{Si}_9\text{Ni}$ 合金及び $\text{Si}_9\text{Cu}$ 合金を作製した。これらの合金を乳鉢で平均粒径 $50\mu\text{m}$ となるように粉碎した。実験1において、ケイ素粉末の代わりに、これらの合金粉末を用いる以外は、実験1と同様にして電池A2及びA3を作製した。電池A2は $\text{Si}_9\text{N}$   
25 i合金を用いたものであり、電池A3は $\text{Si}_9\text{Cu}$ 合金を用いたものである。

## (実験 3)

平均粒径  $5.0 \mu\text{m}$  のケイ素粉末の表面を、無電解めっき法によりニッケルで被覆した。得られたものについて原子吸光法 (ICP) で確認したところ、ニッケルによるケイ素粉末の被覆量は、全体に対して 0.5 重量%であった。

実験 1 において、ケイ素粉末の代わりに、このニッケルを被覆したケイ素粉末を用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 4 を作製した。

## (実験 4)

ニッケル箔及びステンレス箔の表面に電解法により、銅を析出させ、銅被覆ニッケル箔 (厚み  $1.5 \mu\text{m}$ ) 及び銅被覆ステンレス箔 (厚み  $1.5 \mu\text{m}$ ) を作製した。これらの表面粗さ Ra は、いずれも  $0.5 \mu\text{m}$  であった。

実験 1 において、電解銅箔の代わりに、これらの銅被覆ニッケル箔及び銅被覆ステンレス箔を用いる以外は、実験 1 と同様にして、電池 A 5 及び A 6 を作製した。電池 A 5 は銅被覆ニッケル箔を用いたものであり、電池 A 6 は銅被覆ステンレス箔を用いたものである。

また、表面粗さ Ra が  $0.5 \mu\text{m}$  である電解ニッケル箔及び電解鉄箔を、実験 1 において電解銅箔の代わりに用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 7 及び A 8 を作製した。電池 A 7 は電解ニッケル箔を用いたものであり、電池 A 8 は電解鉄箔を用いたものである。

## (実験 5)

実験 1 において、フレーク状銅粉末の代わりに、平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のフレーク状ニッケル粉末または平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のフレーク状鉄粉末を用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 9 及び A 10 を作製した。電池 A 9 はフレーク状ニッケル粉末を用いたものであり、電池 A 10 はフレーク状鉄粉末を用いたものである。



また、実験 1 で用いたフレーク状銅粉末と、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のフレーク状ニッケル粉末を等重量で混合したものを作製し、これを実験 1 においてフレーク状銅粉末の代わりに用いる以外は、実験 1 と同様にして電池 A 1 1 を作製した。

5 (実験 6)

実験 1 において、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\ \mu\text{m}$  である電解銅箔の代わりに、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2\ \mu\text{m}$  である電解銅箔を用いて、電池 A 1 2 を作製した。

また、実験 1 において、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\ \mu\text{m}$  である電解銅箔の  
10 代わりに、表面粗さ  $R_a$  が  $0.1\ \mu\text{m}$  である圧延銅箔を用いて、電池 B 1 を作製した。

[充放電サイクル特性の評価]

上記の電池 A 1 ~ A 1 2 及び B 1 について、充放電サイクル特性を評価した。各電池を、 $25^\circ\text{C}$  において、電流値  $1\ \text{mA}$  で  $4.2\ \text{V}$  まで充電  
15 した後、電流値  $1\ \text{mA}$  で  $2.7\ \text{V}$  まで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。1 サイクル目の放電容量の  $80\%$  に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。結果を表 1 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を  $100$  とした指数である。

20

25

【表 1】

電 池	サイクル寿命
A 1 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	100
A 2 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	110
A 3 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	115
A 4 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	112
A 5 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	97
A 6 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	94
A 7 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	96
A 8 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	97
A 9 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	95
A10 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	93
A11 (表面粗さ $R_a : 0.5 \mu m$ )	97
A12 (表面粗さ $R_a : 0.2 \mu m$ )	85
B 1 (表面粗さ $R_a : 0.1 \mu m$ )	65

表 1 から明らかなように、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である金属箔を用いた電池 A1 ~ A12 は、表面粗さ  $R_a$  が  $0.1 \mu m$  である金属

箔を用いた電池B 1に比べ、サイクル寿命が長いことがわかる。これは、表面粗さRaが0. 2  $\mu$ m以上の金属箔を用いることにより、活物質粒子と導電性金属粉末及び導電性金属箔との焼結が効果的に生じ、活物質粒子の集電体に対する密着性が多く向上したためと考えられる。

#### 5 (実験7)

ここでは、サイクル特性に与える焼結の影響について検討した。

実験1において、負極合剤スラリーを電解銅箔に塗布し、乾燥して圧延した後、熱処理を行わなかった負極を作製し、これを用いて電池B 2を作製した。この電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。

- 10 なお、サイクル寿命は電池A 1のサイクル寿命を100とした指数である。表2には、電池A 1のサイクル寿命も併せて示す。

【表2】

電 池	サイクル寿命
A 1	100
B 2	20

- 表2から明らかなように、熱処理を行った電池A 1の方が、熱処理を行わなかった電池B 2に比べ、遥かに優れたサイクル特性を示している。これは、熱処理を行うことにより、活物質粒子と導電性金属粉末及び導電性金属箔の密着性が向上するとともに、導電性金属箔及び導電性金属粉末からの金属成分が活物質粒子中に拡散し、この拡散領域のネットワークが形成され、集電性が向上したことによるものと考えられる。

#### 20 (実験8)

ここでは、導電性金属粉末の混合量とサイクル特性との関係を検討した。

実験1において、フレーク状銅粉末の混合量を、重量比で、ケイ素粉

末1に対して、1（銅粉末量50重量%）、0.5（銅粉末量33.3重量%）、0.125（銅粉末量11.1重量%）、及び0（銅粉末量0重量%）となるように変化させた以外は、実験1と同様にして、電池A13、電池A14、電池A15、及び電池A16を作製した。

- 5 これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。結果を表3に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池A1のサイクル寿命を100とした指数である。

【表3】

電 池	サイクル寿命
A1（銅粉末量：20重量%）	100
A13（銅粉末量：50重量%）	143
A14（銅粉末量：33.3重量%）	127
A15（銅粉末量：11.1重量%）	91
A16（銅粉末量：0重量%）	29

- 10 表3から明らかなように、フレーク状銅粉末を混合した電池A1及びA13～A15は、フレーク状銅粉末を混合していない電池A16に比べ、遥かに良好なサイクル寿命を示していることがわかる。これは、銅粉末を混合することにより、活物質粒子であるケイ素粉末の密着性が向上し、さらにはケイ素粉末の周りに銅粉末による強固な導電性のネットワークが形成されるため、集電性が向上したものと考えられる。

（実験9）

ここでは、熱処理温度、ケイ素粉末の平均粒径、及び導電性金属粉末の平均粒径とサイクル寿命との関係を検討した。

実験1において、熱処理条件、ケイ素粉末の平均粒径、及び導電性金

属粉末の平均粒径及び種類を、表 4 に示すように変更した以外は、実験 1 と同様にして、電池 A 17 ～ A 24 を作製した。これらの電池について、実験 1 と同様にしてサイクル特性を評価した。結果を表 4 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

【表 4】

電池	熱処理条件	ケイ素粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	導電性金属粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A 1	700°C, 10 時間	50	15 フーガ状銅粉末	100
A17	400°C, 30 時間	50	15 フーガ状銅粉末	130
A18	700°C, 10 時間	3	15 フーガ状銅粉末	330
A19	500°C, 10 時間	3	15 フーガ状銅粉末	360
A20	400°C, 30 時間	3	15 フーガ状銅粉末	750
A21	400°C, 10 時間	3	15 フーガ状銅粉末	733
A22	300°C, 30 時間	3	15 フーガ状銅粉末	740
A23	200°C, 20 時間	3	15 フーガ状銅粉末	305
A24	400°C, 30 時間	3	3 フーガ状真鍮 (Cu-10wt%Zn) 粉	800

- 表 4 から明らかなように、熱処理温度を 200°C ～ 500°C の範囲と
- 10 することにより、サイクル特性が著しく向上することがわかる。熱処理温度としては、400°C 程度が特に好ましいことがわかる。また、電池 A 1 と電池 A 18 及び電池 A 17 と電池 A 20 との比較から明かなように、ケイ素粉末の平均粒径を 50  $\mu\text{m}$  から 3  $\mu\text{m}$  に小さくすることにより、著しくサイクル特性が向上している。

図3は、電池A18及び電池A20の負極のX線回折プロファイルを示す図である。図3から明らかなように、熱処理を400℃で行った電池A20の電極では、ケイ化銅のピークは認められていないが、700℃で熱処理を行った電池A18の電極では、ケイ化銅のピークが認められる。従って、700℃の温度で熱処理することにより、ケイ素粉末に過剰の銅元素が拡散しケイ化銅が析出しているものと思われる。従って、より良好なサイクル特性を得るためには、ケイ化銅が生じないような熱処理条件で焼結することが好ましいことがわかる。

図4及び図5は、電池A20に用いた負極の断面を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。図4の倍率は1000倍であり、図5の倍率は5000倍である。なお、観察に用いたサンプルは、樹脂で包埋し、スライスしたものである。

図4及び図5から明らかなように、ケイ素粉末及び導電性粉末が密に充填した状態で、電解銅箔の表面に接触していることがわかる。

また、電解銅箔表面の凹部にケイ素粉末及びバインダーが密に入り込んでいることがわかる。

また、バインダーとして用いたポリフッ化ビニリデン（PVdF）を、400℃及び700℃で熱処理し、熱処理後の赤外線吸収スペクトル（IRスペクトル）を観察した。400℃で熱処理したものにおいては、PVdF及びその分解生成物のピークが検出されたが、700℃で熱処理したものにおいては、PVdFのピークは完全に消失していた。従って、熱処理を400℃で行った電極を用いた電池において優れたサイクル特性が得られた原因として、焼結によるケイ素粒子間及びケイ素粒子と銅箔間の密着性の向上に加え、残存したバインダーによる結着力が働いていることにより、ケイ素粒子間及びケイ素粒子と銅箔間の密着性がさらに高まっていることが考えられる。

## (実験 10)

ここでは、バインダーの種類とサイクル寿命との関係を検討した。

- 実験 1 において、バインダーとしてポリビニルピロリドン (PVP) を用い、ケイ素粉末として平均粒径  $3\mu\text{m}$  のものを用い、熱処理温度を
- 5 400℃10時間とする以外は、実験 1 と同様にして、電池 A25 を作製した。この電池を用いてサイクル特性の評価を同様にして行い、その結果を表 5 に示した。表 5 には、電池 A1 及び電池 A21 の結果も併せて示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

## 10 【表 5】

電池	バインダー	熱処理条件	ケイ素粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A1	PVdF	700℃, 10 時間	50	100
A21	PVdF	400℃, 10 時間	3	733
A25	PVP	400℃, 10 時間	3	50

表 5 から明らかなように、バインダーとしてフッ素原子を含む PVdF を用いることにより、サイクル特性が良好になることがわかる。

- 15 なお、バインダーとして PVdF を用い、400℃で熱処理した電池 A21 の電極において、活物質であるケイ素粉末の表面に、ケイ素のフッ化物が存在することが、電子分光分析 (XPS) により確かめられている。

## (実験 11)

- 20 ここでは、導電性金属粉末の種類とサイクル寿命との関係を検討した。実験 1 において、ケイ素粉末として平均粒径  $3\mu\text{m}$  のものを用い、導

電性金属粉末として表 6 に示すものを用い、熱処理温度を 4.0 0℃、3 0 時間としたこと以外は実験 1 と同様にして電池 A 2 6 ~ A 3 2 を作製した。また、導電性金属粉末の代わりにケッチェンブラックを用いて電池 B 3 を作製した。これらの電池を用いて同様に、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表 6 に示す。なお、サイクル寿命は電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。表 6 には、電池 A 1 9 及び電池 A 2 4 の結果も併せて示す。

【表 6】

電池	導電性金属粉末 (平均粒径 $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A 19	フレー状 Cu 粉末 (15)	750
A 24	フレー状真鍮 (Cu-10wt%Zn) 粉 (3)	800
A 26	Co 粉末 (5)	810
A 27	Fe 粉末 (3)	820
A 28	Mo 粉末 (0.7)	770
A 29	フレー状 Ni 粉末 (13)	820
A 30	Ti 粉末 (10)	820
A 31	W 粉末 (0.6)	780
A 32	Zn 粉末 (7)	720
B 3	ケッチェンブラック (0.3)	280

10

表 6 から明らかなように、いずれの導電性金属粉末を用いた電極においても、優れたサイクル特性を示すことがわかる。これは、導電性金属粉末によりケイ素粉末の周りに導電性のネットワークが形成され、高い



- 集電性が得られているためと考えられる。しかし、導電性金属粉末の代わりにケッチェンブラックを用いた場合では、サイクル寿命が短くなっていることがわかる。これは、ケッチェンブラックの密度が小さく、かさ高いため、他の電池と同重量分のバインダー量では、粒子間の結着力
- 5      を得るには不十分な量であったためと考えられる。

(実験 1 2)

ここでは、電極作製工程における圧延の有無とサイクル寿命との関係を検討した。

- 実験 1 において、電解銅箔の表面上に負極材料のスラリーを塗布した
- 10    後、圧延しなかったこと以外は、実験 1 と同様にして、電池 A 3 3 を作製した。この電池を用いて同様に、サイクル特性の評価を行った。評価結果を表 7 に示した。表 7 に示すサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。

【表 7】

15

電池	圧延の有無	サイクル寿命
A 1	有	100
A 33	無	50

- 表 7 から明かなように、電極作製工程において圧延を行うことにより、サイクル特性が良好になっていることがわかる。これは、圧延を行うことにより、活物質粒子がさらに密に充填され、活物質粒子間の接触
- 20    が良好になるとともに、活物質粒子と導電性金属粉末及び集電体との接触面積が増大し、効果的に焼結が行われるとともに、集電特性が高められたためと考えられる。

(実験 1 3)

- ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いて電極を作製した。表 8 に示す銅箔及び平均粒径のケイ素粉末を用い、表 8 に示す熱処理条件とする以外は、実験 1 と同様にして、電池 C 1 ～ C 3 及び B 4 を作製した。これらの電池を用いて、
- 5 サイクル特性を評価した。その結果を表 8 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。

【表 8】

電池	銅箔	熱処理条件	ケイ素粉末平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	サイクル寿命
A 1	電解銅箔 (表面粗さ $R_a: 0.5 \mu\text{m}$ )	700°C, 10 時間	50	100
C 1	電解銅箔 (表面粗さ $R_a: 0.5 \mu\text{m}$ )	400°C, 10 時間	3	720
C 2	電解銅箔 (表面粗さ $R_a: 0.5 \mu\text{m}$ )	400°C, 10 時間	50	125
C 3	電解銅箔 (表面粗さ $R_a: 0.5 \mu\text{m}$ )	700°C, 10 時間	3	200
B 4	圧延銅箔 (表面粗さ $R_a: 0.1 \mu\text{m}$ )	400°C, 10 時間	3	95

- 10 表 8 から明らかなように、平均粒径の小さなケイ素粉末を用い、熱処理温度を 4 0 0 °C とすることにより、サイクル特性を飛躍的に向上できることがわかる。これは、小さな平均粒径のケイ素粉末を用いることにより、焼結が効果的に生じ、ケイ素粒子間及びケイ素粒子と銅箔間の密着性が向上したためと考えられる。
- 15 また、電池 C 1 と電池 B 4 との比較から明らかなように、表面粗さ  $R_a$  が 0. 2  $\mu\text{m}$  以上の金属箔を用いることにより、サイクル特性が良好になることがわかる。

図 6 は、電池 C 1 及び電池 C 3 の負極の X 線回折プロファイルを示す図である。図 6 から明らかなように、4 0 0 °C で熱処理した電池 C 1 の

- 電極ではケイ化銅のピークは認められないが、700℃で熱処理した電池C3の電極ではケイ化銅のピークが認められている。従って、導電性金属粉末を混合せずにケイ素粉末のみを用いた場合においても、X線回折でケイ化銅の析出が検出されないような熱処理温度で焼結することが好ましいことがわかる。

(実験14)

- ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いた電極におけるバインダーの種類とサイクル寿命の関係について検討した。実験1において、平均粒径3 $\mu$ mのケイ素粉末を用い、フレーク状銅粉末を混合せず、熱処理条件及びバインダーを表9に示すものとしたこと以外は実験1と同様にして電池D1～D5を作製した。なお、バインダーとしてポリイミドを用いる場合は、ケイ素粉末90重量部を、ポリアミド酸10重量部を含む18重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合したものを負極合剤スラリーとし、塗布後、熱処理し、電極の作製を行なった。電極における400℃での熱処理後のポリイミドのイミド化率は100%であった。また、バインダーとして、スチレンブタジエンゴム(SBR)及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いる場合は、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量部を含む3重量%の水溶液と、スチレンブタジエンゴム(SBR)10重量部を含む48重量%の水性分散液またはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)10重量部を含む60重量%の水性分散液との混合物にケイ素粉末90重量部を混合したものを負極合剤スラリーとして用い、電極の作製を行なった。また、バインダーとしてポリビニルピロリドン(PVP)を用いる場合は、ケイ素粉末90重量部を、ポリビニルピロリドン(PVP)10重量部を含む8重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合したものを負極合剤スラリーとして用い、電極

の作業を行った。

これらの電極を用いて実験 1 と同様に電池 D 1 ～ D 5 を作製し、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表 9 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

- 5 バインダーの熱分解開始温度は、バインダーの熱重量測定において、重量が減少し始めた温度とした。

【表 9】

電池	バインダー	バインダー分解 開始温度(℃)	熱処理条件	サイクル寿命
A 1	ポリフッビニレン (PVdF)	380	700℃, 10 時間	100
D 1	ポリフッビニレン (PVdF)	380	400℃, 30 時間	820
D 2	ポリイミド(PI)	500	400℃, 30 時間	980
D 3	ポリビニルピリジン (PVP)	260	400℃, 10 時間	55
D 4	ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	450	400℃, 30 時間	710
D 5	スチレンブタジエンゴム (SBR)	240	400℃, 10 時間	40

- 10 表 9 からわかるように、分解開始温度の高いバインダーを用いた方が優れたサイクル特性を示すことがわかる。これは、熱処理後もバインダーが完全に分解せずに残存していることにより、焼結による活物質と集電体間及び活物質粒子間の密着性の向上に加え、バインダーによる結着力も加わり、さらに密着性の高い電極が得られたためと考えられる。

15 (実験 15)

ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いた電極におけるケイ素粉末粒径とサイクル寿命の関係について検討した。実験 14 でのバインダーとしてポリイミドを用い

- た場合において、熱処理条件及びケイ素粉末の平均粒径を表 10 に示すものとしたこと以外は実験 1 と同様にして電池 D 6 ~ D 10 を作製した。これらの電池を用いて実験 1 と同様に、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表 10 に示す。各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。なお、表 10 には電池 A 1 及び電池 C 2 の結果も併せて示す。

【表 10】

電池	ケイ素粉末粒径 ( $\mu\text{m}$ )	熱処理条件	バインダー	サイクル寿命
A 1	50	700°C, 10 時間	PVdF	100
C 2	50	400°C, 10 時間	PVdF	125
D 6	0.3	400°C, 30 時間	PI	250
D 2	3	400°C, 30 時間	PI	980
D 7	4	400°C, 30 時間	PI	710
D 8	5	400°C, 30 時間	PI	450
D 9	7.5	400°C, 30 時間	PI	460
D10	50	400°C, 30 時間	PI	120

- 10 表 10 から明らかなように、平均粒径 10  $\mu\text{m}$  以下のケイ素粉末を用いた方が優れたサイクル特性を示していることがわかる。

(実験 16)

- ここでは、導電性金属粉末であるフレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いた電極におけるバインダー量とサイクル特性の関係について検討した。実験 1 において、平均粒径 3  $\mu\text{m}$  のケイ素粉末を用

- いフレーク状銅粉末を混合せず、熱処理条件及びバインダーを表 1 1 に示すものとしたこと以外は実験 1 と同様にして電池 D 1 1 ~ D 1 6 を作製した。なお、バインダーとして、ポリイミドを用いた場合は、実験 1 4 でのバインダーとしてポリイミドを用いた場合と同様にして電極を作製した。これらの電池を用いて実験 1 と同様に、サイクル特性の評価を行なった。その結果を表 1 1 に示す。各電池のサイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。なお、電池 A 1、D 1 及び D 2 の結果も併せて表 1 1 に示す。

【表 1 1】

10

電池	バインダー	バインダー量 (重量%)	熱処理条件	サイクル寿命
A 1	PVdF	10	700℃, 10 時間	100
D11	PVdF	3.2	400℃, 30 時間	520
D 1	PVdF	10	400℃, 30 時間	820
D12	PVdF	18	400℃, 30 時間	830
D13	PVdF	25	400℃, 30 時間	810
D14	PI	1.1	400℃, 30 時間	200
D15	PI	5.3	400℃, 30 時間	480
D 2	PI	10	400℃, 30 時間	980
D16	PI	18	400℃, 30 時間	970

表 1 1 から明らかなように、バインダー量が 5. 3 重量%以上、好ましくは 1 0 重量%以上のものが優れたサイクル特性を示していることがわかる。これは、L i 吸蔵放出時の活物質粒子の大きな体積変化の際に

も活物質粒子と集電体間及び活物質粒子間の密着性を保つのに、充分な量のバインダーが存在するためと考えられる。

以下、本発明の第6及び第7の局面に従う実施例について説明する。

(実験17)

5 [負極の作製]

導電性金属粉末としての平均粒径 $10\mu\text{m}$ のフレーク状銅粉末と、活物質材料としての平均粒径 $50\mu\text{m}$ のケイ素粉末とを、重量比で4:1 (=1:0.25)となるように秤量し、乳鉢で乾式混合した。この混合物90重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部を含む8重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、負極合剤スラリーとした。

この負極合剤スラリーを、集電体である表面粗さ $R_a$ が $0.5\mu\text{m}$ である電解銅箔(厚み $15\mu\text{m}$ )の片面に塗布し、乾燥した後これを圧延した。得られたものを、直径 $20\text{mm}$ の円板状に切り抜き、これを水素雰囲気下で $600^\circ\text{C}$ 10時間熱処理し、焼結して負極とした。焼結体の厚み(集電体は含まない)は $50\mu\text{m}$ であった。

[正極の作製]

出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{CoCO}_3$ を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比が1:1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径 $17\text{mm}$ の金型でプレスし、加圧成形した後、空气中において、 $800^\circ\text{C}$ 24時間焼成し、 $\text{LiCoO}_2$ の焼成体を得た。これを乳鉢で粉碎し、平均粒径 $20\mu\text{m}$ に調製した。

得られた $\text{LiCoO}_2$ 粉末90重量部と、導電剤として人口黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、

乾燥した後圧延した。得られたものを直径 20 mm の円板状に切り抜き、正極とした。

〔電解液の作製〕

- 電解液として、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートとの  
5 等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1 モル／リットル溶解したものを作製した。

〔電池の作製〕

上記の正極、負極、及び電解液を用いて、図 1 に示す扁平型のリチウム二次電池 E 1 を作製した。

10 (実験 18)

- ケイ素と、ニッケルまたは銅を原子比で 9 : 1 となるように混合し、単ロール急冷法により、 $\text{Si}_9\text{Ni}$  合金及び  $\text{Si}_9\text{Cu}$  合金を作製した。これらの合金を乳鉢で平均粒径 50  $\mu\text{m}$  となるように粉碎した。実験 17 において、ケイ素粉末の代わりに、これらの合金粉末を用いる以外は、  
15 実験 17 と同様にして電池 E 2 及び E 3 を作製した。電池 E 2 は  $\text{Si}_9\text{Ni}$  合金を用いたものであり、電池 E 3 は  $\text{Si}_9\text{Cu}$  合金を用いたものである。

(実験 19)

- 平均粒径 50  $\mu\text{m}$  のケイ素粉末の表面を、無電解めっき法によりニッケルで被覆した。得られたものについて原子吸光法 (ICP) で確認したところ、ニッケルによるケイ素粉末の被覆量は、全体に対して 0.5 重量%であった。

実験 17 において、ケイ素粉末の代わりに、このニッケルを被覆したケイ素粉末を用いる以外は、実験 17 と同様にして電池 E 4 を作製した。

25 (実験 20)

ニッケル箔及びステンレス箔の表面に電解法により、銅を析出させ、



銅被覆ニッケル箔（厚み  $15\ \mu\text{m}$ ）及び銅被覆ステンレス箔（厚み  $15\ \mu\text{m}$ ）を作製した。これらの表面粗さ  $R_a$  は、いずれも  $0.5\ \mu\text{m}$  であった。

- 実験 17 において、電解銅箔の代わりに、これらの銅被覆ニッケル箔  
5 及び銅被覆ステンレス箔を用いる以外は、実験 17 と同様にして、電池 E 5 及び E 6 を作製した。電池 E 5 は銅被覆ニッケル箔を用いたものであり、電池 E 6 は銅被覆ステンレス箔を用いたものである。

- また、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5\ \mu\text{m}$  である電解ニッケル箔を、実験 17  
10 において電解銅箔の代わりに用いる以外は、実験 17 と同様にして電池 E 7 を作製した。

（実験 2 1）

- 実験 17 において、フレーク状銅粉末の代わりに、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$   
のフレーク状ニッケル粉末または平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のフレーク状鉄粉末  
を用いる以外は、実験 17 と同様にして電池 E 8 及び E 9 を作製した。  
15 電池 E 8 はフレーク状ニッケル粉末を用いたものであり、電池 E 9 はフ  
レーク状鉄粉末を用いたものである。

- また、実験 17 で用いたフレーク状銅粉末と、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  のフ  
レーク状ニッケル粉末を等重量で混合したものを作製し、これを実験 1  
7 においてフレーク状銅粉末の代わりに用いる以外は、実験 17 と同様  
20 にして電池 E 10 を作製した。

（実験 2 2）

- 実験 17 において、焼結のための熱処理条件をアルゴン雰囲気下、 $600^\circ\text{C}$   $10$  時間としたこと以外は、実験 17 と同様にして負極を作製し、  
電池 F 1 を作製した。また、実験 17 において、負極合剤スラリーを電  
25 解銅箔に塗布し、乾燥して圧延した後、熱処理を行なわなかった負極を  
作製し、これを用いて実験 17 と同様にして電池 F 2 を作製した。

## 〔充放電サイクル特性の評価〕

上記の電池 E 1～E 10 及び F 1～F 2 について、充放電サイクル特性を評価した。各電池を、25℃において、電流値 1 mA で 4.2 V まで充電した後、電流値 1 mA で 2.7 V まで放電し、これを 1 サイクルの充放電とした。1 サイクル目の放電容量の 80% に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。結果を表 12 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 E 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

10

15

20

25

【表 1 2】

電池	サイクル寿命
E 1 (水素雰囲気下)	1 0 0
E 2 (水素雰囲気下)	1 1 3
E 3 (水素雰囲気下)	1 2 0
E 4 (水素雰囲気下)	1 1 2
E 5 (水素雰囲気下)	9 9
E 6 (水素雰囲気下)	9 7
E 7 (水素雰囲気下)	9 9
E 8 (水素雰囲気下)	9 6
E 9 (水素雰囲気下)	9 2
E 1 0 (水素雰囲気下)	9 7
F 1 (アルゴン雰囲気下)	7 5
F 2 (熱処理なし)	1 5

- 表 1 2 から明らかなように、水素雰囲気下で熱処理した電池 E 1 は、アルゴン雰囲気下で熱処理した電池 F 1、及び熱処理を行なわなかった
- 5 電池 F 2 に比べて、優れたサイクル特性を示している。これは、水素雰囲気下で熱処理を行なうことにより、銅箔と活物質材料及び銅粉末との

間の密着性がさらに向上し、集電性が向上したためと考えられる。

(実験 2 3)

ここでは、集電体の表面粗さ  $R_a$  とサイクル特性との関係について検討した。

- 5 実験 1 7 において、表面粗さ  $R_a$  が  $0.5 \mu m$  である電解銅箔の代わりに、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  である電解銅箔、及び表面粗さ  $R_a$  が  $0.1 \mu m$  である圧延銅箔を用いたこと以外は、実験 1 7 と同様にして電池 E 1 1 及び電池 E 1 2 を作製した。これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。なお、サイクル寿命は電池 E 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。表 1 3 には、電池 E 1 のサイクル寿命も併せて示す。

【表 1 3】

電池	サイクル寿命
E 1 (表面粗さ $R_a$ : $0.5 \mu m$ )	1 0 0
E 1 1 (表面粗さ $R_a$ : $0.2 \mu m$ )	8 3
E 1 2 (表面粗さ $R_a$ : $0.1 \mu m$ )	6 2

- 表 1 3 から明らかなように、表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である銅箔を用いた電池 E 1 及び E 1 1 では、表面粗さ  $R_a$  が小さい銅箔を用いた電池 E 1 2 に比較して、サイクル寿命が長くなっていることがわかる。これらのことから表面粗さ  $R_a$  が大きい金属箔を集電体として用いることにより、金属箔と活物質材料及び銅粉末との間の焼結が効果的に生じ、密着性が向上するものと考えられる。

(実験 2 4)

- 20 ここでは、導電性金属粉末の混合量とサイクル特性との関係を検討し

た。

- 実験 17 において、フレーク状銅粉末の混合量を、重量比で、ケイ素粉末 1 に対して、1 (銅粉末量 50 重量%)、0.5 (銅粉末量 33.3 重量%)、及び 0.125 (銅粉末量 11.1 重量%) となるように
- 5 変化させた以外は、実験 17 と同様にして、電池 E13、電池 E14、及び電池 E15 を作製した。また、比較として、フレーク状銅粉末を混合せずに、ケイ素粉末のみを用いる以外は、実験 17 と同様にして電池 F3 を作製した。

- これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。結果
- 10 を表 14 に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池 E1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。

【表 14】

電池	サイクル寿命
E1 (銅粉末量：20 重量%)	100
E13 (銅粉末量：50 重量%)	145
E14 (銅粉末量：30.3 重量%)	124
E15 (銅粉末量：11.1 重量%)	90
F3 (銅粉末量：0 重量%)	31

- 表 14 から明らかなように、フレーク状銅粉末を混合した電池 E1 及び E13～E15 は、フレーク状銅粉末を混合していない電池 F3 に比
- 15 べ、遥かに良好なサイクル寿命を示していることがわかる。これは、銅粉末を混合することにより、活物質材料であるケイ素粉末の密着性が向上し、さらにはケイ素粉末の周りに銅粉末による強固な導電性のネットワークが形成されるため、集電性が向上したものと考えられる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池とすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を前記集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴とするリチウム二次電池用負極。
- 5 2. 前記導電性金属箔及び／または前記導電性金属粉末中の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散していることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。
- 10 3. 前記導電性金属粉末が銅または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用負極。
4. 表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を前記集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られることを特徴とするリチウム
- 15 二次電池用負極。
5. 前記導電性金属箔中の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散していることを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム二次電池用負極。
6. 前記導電性金属箔が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金箔層であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 20 7. 前記導電性金属箔が、電解銅箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 25 8. 前記活物質粒子に拡散する金属成分が銅であることを特徴とする請求項 2、3 及び 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負

極。

9. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子が入り込んでいることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 5 10. 前記混合物の層または前記活物質粒子の層にバインダーが含まれていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
11. 前記バインダーが、焼結のための熱処理後に残存しているバインダーであることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池用
- 10 負極。
12. 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求項10または11に記載のリチウム二次電池用負極。
13. 前記ポリイミドが、ポリアミド酸を熱処理することにより縮合させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項12に記載の
- 15 リチウム二次電池用負極。
14. 前記バインダーが、フッ素原子を含むバインダーの熱処理後のものであることを特徴とする請求項11に記載のリチウム二次電池用負極。
15. 前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンの熱処理後のものであることを特徴とする請求項14に
- 20 記載のリチウム二次電池用負極。
16. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子及び／または前記バインダーが入り込んでいることを特徴とする請求項10～15に記載のリチウム二次電池用負極。
- 25 17. 前記活物質粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。



18. 前記活物質粒子に金属成分が拡散した領域においてX線回折でケイ化銅が検出されないことを特徴とする請求項1〜17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
19. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項1
- 5 20. 前記焼結のための熱処理温度が200℃〜500℃の範囲内であることを特徴とする請求項1〜19のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
21. 表面粗さRaが0.2μm以上である導電性金属箔の表面上に、
- 10 ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末の混合物の層を形成する工程と、
- 前記混合物の層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 15 22. 前記活物質粒子、前記導電性金属粉末、及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質粒子及び前記導電性金属粉末の混合物の層を前記導電性金属箔の表面上に形成することを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 20 23. 前記導電性粉末が、銅及び／または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項21または22に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
24. 表面粗さRaが0.2μm以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子の層を形成する工程と、
- 25 前記活物質粒子の層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二

次電池用負極の製造方法。

25. 前記活物質粒子及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質粒子の層を前記導電性金属箔の表面上に形成することを特徴とする請求項24に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
26. 前記焼結工程の前に、前記混合物の層または前記活物質粒子の層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で圧延することを特徴とする請求項21～25のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 10 27. 前記導電性金属箔が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特徴とする請求項21～26のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
28. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または
- 15 表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項21～27のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
29. 前記焼結によって、前記導電性金属箔及び／または前記導電性粉末の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散することを特徴とする請求
- 20 項21～28のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
30. X線回折で前記金属成分とケイ素との金属間化合物の析出が検出されないような条件で焼結することを特徴とする請求項29に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 25 31. 前記活物質粒子中に拡散する金属成分が銅元素であることを特徴とする請求項29または30に記載のリチウム二次電池用負極の製造

方法。

32. X線回折でケイ化銅の析出が検出されないような条件で焼結することを特徴とする請求項31に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 5 33. 前記バインダーが熱処理後に残存する条件で焼結することを特徴とする請求項22、23及び25～32のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

34. 200℃～500℃の範囲内の温度で熱処理して焼結することを特徴とする請求項21～33のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

35. 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求項22、23及び25～34のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

36. 前記ポリイミドが、ポリアミド酸を熱処理することにより縮合させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項35に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

37. 前記バインダーがフッ素原子を含むバインダーであることを特徴とする請求項22、23及び25～34のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 20 38. 前記バインダーがポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項37に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

39. 前記活物質粒子の平均粒径が10μm以下であることを特徴とする請求項21～38のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 25 40. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項2

1 ～ 3 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

- 4-1. 請求項 1 ～ 2 0 のいずれか 1 項に記載の負極または請求項 2 1  
～ 4 0 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された負極と、正極活物  
質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次  
5 電池。

- 4 2. リチウムと合金化する材料からなる活物質粒子の層が集電体上  
に設けられており、前記活物質粒子の層において前記活物質粒子が焼結  
によって互いに結合されており、かつ前記活物質粒子中にリチウムと合  
合金化しない成分が拡散していることを特徴とするリチウム二次電池用電  
10 極。

- 4 3. リチウムと合金化しない成分が前記集電体から拡散しているこ  
とを特徴とする請求項 4 2 に記載のリチウム二次電池用電極。  
4 4. 前記活物質粒子の層にリチウムと合金化しない材料からなる導  
電性粉末が混合されていることを特徴とする請求項 4 2 または 4 3 に記  
15 載のリチウム二次電池用電極。

- 4 5. リチウムと合金化しない成分が前記導電性粉末から拡散してい  
ることを特徴とする請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム  
二次電池用電極。  
4 6. リチウムと合金化しない成分が拡散している前記活物質粒子中  
20 の領域において、前記リチウムと合金化する成分と前記リチウムと合金  
化しない成分との金属間化合物が X 線回折で検出されないことを特徴と  
する請求項 4 2 ～ 4 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。  
4 7. 前記活物質粒子の層にバインダーが含まれていることを特徴と  
する請求項 4 2 ～ 4 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。  
25 4 8. 前記バインダーが、焼結のための熱処理後に残存しているバイ  
ンダーであることを特徴とする請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池用

電極。

49. 前記バインダーがポリイミドであることを特徴とする請求項 47 または 48 に記載のリチウム二次電池用電極。
50. 前記ポリイミドがポリアミド酸を熱処理することにより縮合させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項 49 に記載のリチウム二次電池用電極。
51. 前記バインダーが、フッ素原子を含むバインダーの熱処理後のものであることを特徴とする請求項 47 または 48 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 10 52. 前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンの熱処理後のものであることを特徴とする請求項 51 に記載のリチウム二次電池用電極。
53. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子及び／または前記バインダーが入り込んでいることを特徴とする請求項 42～52 の
- 15 いずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
54. 前記活物質粒子の平均粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 42～53 のいずれか 1 項に基のリチウム二次電池用電極。
55. 前記活物質粒子がリチウムと合金化する材料としてケイ素及び／またはケイ素合金を含むことを特徴とする請求項 42～54 のいずれ
- 20 か 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
56. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項 55 に記載のリチウム二次電池用電極。
57. 前記活物質粒子に拡散する成分が銅元素であることを特徴とする請求項 42～56 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 25 58. 前記集電体が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特徴と

する請求項 4 2 ~ 5 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

- 5 5 9. 前記集電体が、電解銅箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 4 2 ~ 5 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

6 0. 前記集電体の表面粗さ  $R_a$  が、 $0.2 \mu m$  以上であることを特徴とする請求項 4 2 ~ 5 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

- 10 6 1. 前記導電性粉末が、銅及び／または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項 4 4 ~ 6 0 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

- 15 6 2. 前記活物質粒子がケイ素及び／またはケイ素合金を含み、かつ前記活物質粒子に拡散する成分が銅元素である電極であって、該電極の銅元素が拡散している領域において、X線回折でケイ化銅が検出されないことを特徴とする請求項 4 2 ~ 6 1 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

6 3. 請求項 4 2 ~ 6 2 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

- 20 6 4. 導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末の混合物を前記集電体の表面上で還元性雰囲気下に焼結して得られることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

- 25 6 5. 前記導電性金属箔及び／または前記導電性金属粉末中の金属成分が、前記活物質材料中に拡散していることを特徴とする請求項 6 4 に記載のリチウム二次電池用負極。

66. 前記導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  が  $0.2\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 64 または 65 に記載のリチウム二次電池用負極。
67. 前記還元性雰囲気が水素を含む雰囲気であることを特徴とする請求項 64 ～ 66 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 5 68. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 64 ～ 67 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。
69. 導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料及と導電性金属粉末の混合物を配置する工程と、  
前記混合物を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で還元性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。
70. 前記活物質材料、前記導電性金属粉末、及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質材料及及び前記導電性金属粉末を前記導電性金属箔の表面上に配置することを特徴とする請求項 69 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 15 71. 前記導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  が  $0.2\ \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項 69 または 70 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
72. 前記還元性雰囲気が水素を含む雰囲気であることを特徴とする請求項 69 ～ 71 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 25 73. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔

であることを特徴とする請求項 6 9 ～ 7 2 いずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

7. 4. 請求項 6 4 ～ 6 8 のいずれか 1 項に記載の負極または請求項 6 9 ～ 7 3 のいずれか 1 項に記載の方法により製造された負極と、正極活性物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次電池。



図 1

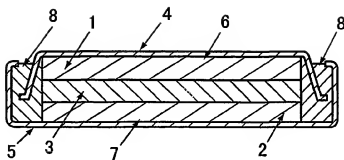
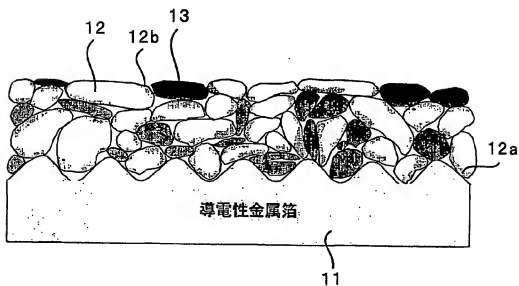


図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 3

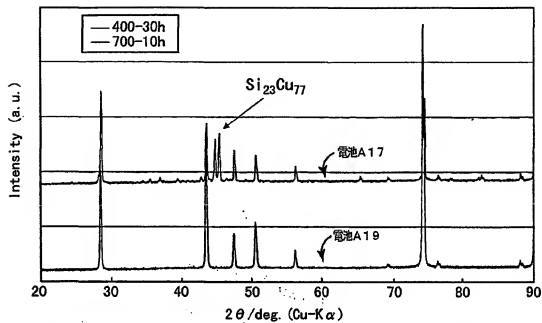
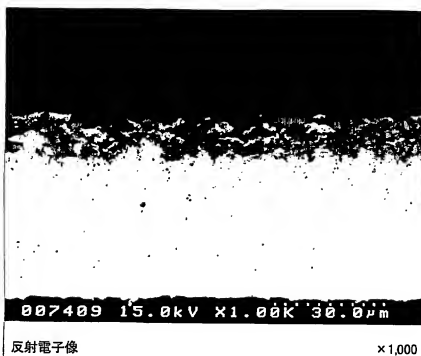


図 4



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 5

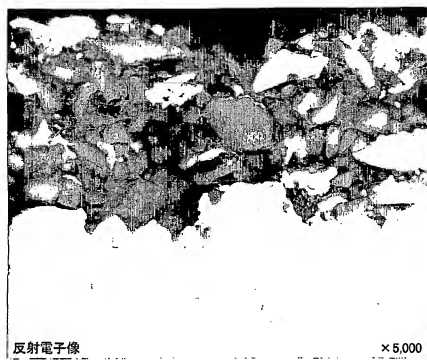
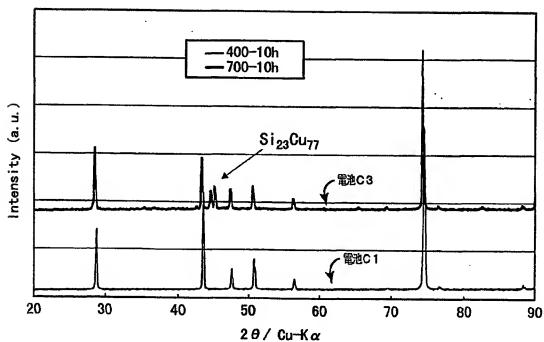


図 6



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07519

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2001-273892 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 October, 2001 (05.10.01), Claims 1, 4; Par. Nos. [0026] to [0031] (Family: none)	42, 44-48, 51, 52, 54-59, 61-63
X	JP 8-50922 A (Canon Inc.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims 1 to 30; Par. Nos. [0014] to [0075]; Figs. 2, 3, & US 6051340 A & CA 2150412 A1 & EP 690517 A1 & KR 126788 Y	1-74
Y	JP 2000-12088 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 February, 2000 (14.02.00), Claims 1, 2; Par. Nos. [0008], [0011] to [0020], [0030] to [0036], [0039], [0040] (Family: none)	1-74
Y	JP 2000-3730 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims 1, 2; Par. Nos. [0007] to [0011], [0015], [0021] to [0029], [0032], [0033] (Family: none)	1-74

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 04 December, 2001 (04.12.01)

Date of mailing of the international search report  
 11 December, 2001 (11.12.01)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07519

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-329433 A (Kao Corporation), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims 1, 5, 6; Par. Nos. [0014] to [0021] (Family: none)	1-74
A	JP 61-8849 A (Hydro-Quebec et al.), 16 January, 1986 (16.01.86), Claims 5, 20, 34, 49, 55, 80, 85, 90, & EP 159266 A2 & US 4690840 A & CA 1244301 A & CN 85101583 A	1-74
A	JP 2000-12089 A (Kao Corporation), 14 January, 2000 (14.01.00) (Family: none)	1-74
A	JP 11-40152 A (YUASA CORPORATION), 12 February, 1999 (12.02.99) (Family: none)	1-74
A	JP 7-240201 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 12 September, 1995 (12.09.95) (Family: none)	1-74



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2001-273892 A (三洋電機株式会社), 5. 10月. 2001 (05. 10. 01), 請求項1, 4, [0026] ~ [0031] (ファミリーなし)	42, 44-48, 51, 52, 54-59, 61-63
X	JP 8-50922 A (キャノン株式会社), 20. 2月. 1996 (20. 02. 96), 請求項1~30, [0014] ~ [0075], 図2, 図3 & US 6051340 A & CA 2150412 A1 & EP 690517 A1 & KR 126788 Y	1-74

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 01

国際調査報告の発送日

11.12.01

国際調査機関の名称及びて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-12088 A (富士写真フィルム株式会社), 1 4. 2月. 2000 (14. 02. 00), 請求項1, 2, 【00 08】, 【0011】～【0020】, 【0030】～【003 6】, 【0039】, 【0040】 (ファミリーなし)	1-74
Y	JP 2000-3730 A (富士写真フィルム株式会社), 7. 1月. 2000 (07. 01. 00), 請求項1, 2, 【000 7】～【0011】, 【0015】, 【0021】～【002 9】, 【0032】, 【0033】 (ファミリーなし)	1-74
Y	JP 11-329433 A (花王株式会社), 30. 11月. 1 999 (30. 11. 99), 請求項1, 5, 6, 【0014】～ 【0021】 (ファミリーなし)	1-74
A	JP 61-8849 A (ハイドロケベック 他1名), 16. 1月. 1986 (16. 01. 86), 請求項5, 20, 34, 4 9, 55, 80, 85, 90 & EP 159266 A2 & US 4690840 A & CA 1244301 A & CN 85101583 A	1-74
A	JP 2000-12089 A (花王株式会社), 14. 1月. 2 000 (14. 01. 00) (ファミリーなし)	1-74
A	JP 11-40152 A (株式会社ユアサコーポレーション), 12. 2月. 1999 (12. 02. 99) (ファミリーなし)	1-74
A	JP 7-240201 A (三菱電線株式会社), 12. 9月. 1 995 (12. 09. 95) (ファミリーなし)	1-74

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の登録記号 F-449PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP01/07519	国際出願日 (日.月.年) 31.08.01	優先日 (日.月.年) 01.09.00	
出願人(氏名又は名称) 三洋電機株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、スクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2001-273892 A (三洋電機株式会社), 5. 10月. 2001 (05. 10. 01), 請求項 1, 4, [0026] ~ [0031] (ファミリーなし)	42, 44-48, 51, 52, 54-59, 61-63
X	JP 8-50922 A (キャノン株式会社), 20. 2月. 1996 (20. 02. 96), 請求項 1~30, [0014] ~ [0075], 図2, 図3 & US 6051340 A & CA 2150412 A1 & EP 690517 A1 & KR 126788 Y	1-74

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 01

国際調査報告の発生日

11.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

~~THIS PAGE~~

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-12088 A (富士写真フィルム株式会社), 1 4. 2月. 2000 (14. 02. 00), 請求項1, 2, [00 08], [0011] ~ [0020], [0030] ~ [003 6], [0039], [0040] (ファミリーなし)	1-74
Y	JP 2000-3730 A (富士写真フィルム株式会社), 7. 1月. 2000 (07. 01. 00), 請求項1, 2, [000 7] ~ [0011], [0015], [0021] ~ [002 9], [0032], [0033] (ファミリーなし)	1-74
Y	JP 11-329433 A (花王株式会社), 30. 11月. 1 999 (30. 11. 99), 請求項1, 5, 6, [0014] ~ [0021] (ファミリーなし)	1-74
A	JP 61-8849 A (ハイドローケベック 他1名), 16. 1月. 1986 (16. 01. 86), 請求項5, 20, 34, 4 9, 55, 80, 85, 90 & EP 159266 A2 & US 4690840 A & CA 1244301 A & CN 85101583 A	1-74
A	JP 2000-12089 A (花王株式会社), 14. 1月. 2 000 (14. 01. 00) (ファミリーなし)	1-74
A	JP 11-40152 A (株式会社ユアサコーポレーション), 12. 2月. 1999 (12. 02. 99) (ファミリーなし)	1-74
A	JP 7-240201 A (三菱電線株式会社), 12. 9月. 1 995 (12. 09. 95) (ファミリーなし)	1-74

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



COPY

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP01/07519



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

METSUGI, Makoto  
Nishimura Bldg.  
6-5, Tanimachi 1-chome, Chuo-ku  
Osaka-shi, Osaka 540-0012  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 01 November 2001 (01.11.01)	
Applicant's or agent's file reference F-449PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/07519	International filing date (day/month/year) 31 August 2001 (31.08.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)
Applicant SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
01 Sept 2000 (01.09.00)	2000-265900	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
01 Sept 2000 (01.09.00)	2000-265901	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
28 Dec 2000 (28.12.00)	2000-401501	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
24 Augu 2001 (24.08.01)	2001-254261	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer  S. Mandallaz</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

74803

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
(PCT36条及びPCT規則70)

PCED 29 NOV 2002

WIPO PCT

出願人又は代理人 の登録記号 F-449 PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO1/07519	国際出願日 (日.月.年) 31.08.01	優先日 (日.月.年) 01.09.00	
国際特許分類 (IPC) Int Cl. <sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/62, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/66			
出願人 (氏名又は名称) 三洋電機株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 9 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎  
II ☐ 優先権  
III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成  
IV ☐ 発明の単一性の欠如  
V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明  
VI ☐ ある種の引用文献  
VII ☐ 国際出願の不備  
VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 27.03.02	国際予備審査報告を作成した日 11.11.02	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JJP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区塩浜が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 青	4X 9151
	電話番号 03-3581-1101 内線 3475	

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-36 ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 (補充欄参照) 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 (補充欄参照) 項、 30.09.02 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-6 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)という翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)という国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3という翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 10, 11, 33, 47, 48 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) - この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを要付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-9, 12-32, 34-46, 49-74	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-9, 12-32, 34-46, 49-74	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-9, 12-32, 34-46, 49-74	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

リチウム二次電池用負極において、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末とバインダーの混合物の層を該集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られ、該バインダーが、焼結のための熱処理後に残存しているものは、国際調査報告で引用したいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

## 第 I 欄の続き

請求の範囲 第2, 3, 5-9, 13, 15, 17-  
20, 23, 27-32, 36, 38-  
41, 43-46, 50, 52-63,  
65-68, 70-74

項、出願時に提出されたもの

請求の範囲 第1, 4, 12, 14, 16, 21, 22,  
24-26, 34, 35, 37, 42,  
49, 51, 54, 64, 69

項、03.09.02付の書簡と共に提出されたもの

**Translation**

**PATENT COOPERATION TREATY**

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference F-449PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEA/416)	
International application No. PCT/JP01/07519	International filing date (day/month/year) 31 August 2001 (31.08.01)	Priority date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/02, 4/62, 4/38, 4/04, 10/40, 4/66		
Applicant SANYO ELECTRIC CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>9</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 27 March 2002 (27.03.02)	Date of completion of this report 11 November 2002 (11.11.2002)
Name and mailing address of the IPEA/IP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages \_\_\_\_\_ 1-36 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_ 2,3,5-9,13,15,17-20,23,27-32,26,38-41,43-46,50,52-63,65-68,70-74 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_ 1,4,12,14,16,21,22,24-26,34,35,37,42,49,51,54,64,69 \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_ 03 September 2002 (03.09.2002)
- ☒ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_ 1-6 \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ 10,11,33,47,48 \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP01/07519

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9, 12-32, 34-46, 49-74	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9, 12-32, 34-46, 49-74	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9, 12-32, 34-46, 49-74	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

None of the documents cited in the international search report describes a negative electrode for a lithium secondary cell that it is prepared by a method in which a layer consisting of a mixture of active material particles containing silicon and/or a silicon alloy, a conductive metal powder, and a binder is sintered on the surface of a collector in a non-oxidizing atmosphere, and the binder remains after the sintering heat treatment, and this matter is not obvious to persons skilled in the art.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

English Translation of Amendment Under PCT Article 34  
(corresponding to the annexes to the  
International Preliminary Examination Report- PCT Article 36)

**AMENDMENT**

(Under Article 11 of Japanese Law Concerning  
International Applications, etc. Pursuant to PCT)

To : Director General of the Patent Office

1. Identification of the International Application

PCT/JP01/07519

2. Applicant

Name : SANYO ELECTRIC CO., LTD.

Address : 5-5, Keihanhondori 2-chome,

Moriguchi-shi, Osaka

570-8677 JAPAN

Country of nationality : Japan

Country of residence : Japan

3. Agent

Name : (9538) Patent Attorney METSUGI Makoto

Address : Nishimura Bldg., 6-5, Tanimachi

1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi,

Osaka 540-0012 JAPAN

4. Item to be Amended

Claims

5. Contents of the Amendment

(1) Claims 1, 4, 12, 14, 16, 21, 22, 24, 25, 26, 34, 35,  
37, 42, 49, 51, 54, 64 and 69 have been amended.

(2) Claims 10, 11, 33, 47 and 48 have been deleted.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

6. List of Attached Documents

New pages of claims: pages 37 - 45

(English claims: Pages 51 - 65)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



RECEIVED BY  
APR 34 AMDT

# CLAIMS

1. A negative electrode for a rechargeable lithium battery characterized as obtainable by providing a  
5     conductive metal foil having a surface roughness Ra of 0.2  $\mu$ m or larger as a current collector and sintering, under non-oxidizing atmosphere, a layer of a mixture of active material particles containing silicon and/or a silicon alloy with conductive metal powder on a surface of said current  
10    collector.

2. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 1, characterized in that a metal component in said conductive metal foil and/or said  
15    conductive metal powder is diffused into said active material particles.

3. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 1 or 2, characterized in that said conductive metal powder contains copper or a copper alloy.

20    4. A negative electrode for a rechargeable lithium battery characterized as obtainable by providing a conductive metal foil having a surface roughness Ra of 0.2  $\mu$ m or larger as a current collector and sintering, under non-oxidizing atmosphere, a layer of active material  
25    particles containing silicon and/or a silicon alloy on a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

surface of said current collector.

5        5. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 4, characterized in that a metal component in said conductive metal foil is diffused into said active material particles.

6. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 1 - 5, characterized in that said conductive metal foil comprises a copper foil, a copper alloy foil, a metal foil having a copper surface  
10 layer, or a metal foil having a copper alloy surface layer.

7. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 1 - 6, characterized in that said conductive metal foil comprises an electrolytic copper foil, an electrolytic copper alloy foil, a metal foil  
15 having an electrolytic copper surface, or a metal foil having an electrolytic copper alloy surface.

8. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 2, 3 and 5 - 7, characterized in that said metal component diffused into the  
20 active material particles is copper.

9. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 1 - 8, characterized in that said active material particles penetrate into pits on said surface of the conductive metal foil.

25        10. The negative electrode for a rechargeable lithium

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

battery as recited in any one of claims 1 - 9, characterized in that said layer of the mixture or said layer of the active material particles includes a binder.

11. The negative electrode for a rechargeable lithium  
5 battery as recited in claim 10, characterized in that said binder is a binder which has remained undecomposed after a heat treatment for sintering.

12. The negative electrode for a rechargeable lithium  
battery as recited in claim 10 or 11, characterized in that  
10 said binder is polyimide.

13. The negative electrode for a rechargeable lithium  
battery as recited in claim 12, characterized in that said polyimide is a condensate obtained by subjecting polyamic acid to a heat treatment.

14. The negative electrode for a rechargeable lithium  
15 battery as recited in claim 11, characterized in that said binder is a fluoro-containing binder remaining after the heat treatment.

15. The negative electrode for a rechargeable lithium  
20 battery as recited in claim 14, characterized in that said binder is polyvinylidene fluoride or polytetrafluoroethylene remaining after the heat treatment.

16. The negative electrode for a rechargeable lithium  
battery as recited in any one of claims 10 - 15,  
25 characterized in that said active material particles and/or

THIS PAGE BLANK (USPTO)

said binder penetrates into pits on said surface of the conductive metal foil.

17. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 1 - 16, characterized in that said active material particles have a mean particle diameter of up to 10  $\mu\text{m}$ .

18. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 1 - 17, characterized in that a detectable level of copper silicide does not exist in regions of said active material particles where the metal component is diffused, when analyzed by X-ray diffractometry.

19. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 1 - 18, characterized in that said active material particles are composed of silicon.

20. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 1 - 19, characterized in that said heat treatment for sintering is carried out at a temperature within the range of 200  $^{\circ}\text{C}$  - 500  $^{\circ}\text{C}$ .

21. A method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery, characterized as including the steps of:  
providing a layer of a mixture of active material

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



particles containing silicon and/or a silicon alloy with  
conductive metal powder on a surface of a conductive metal  
foil having a surface roughness Ra of 0.2  $\mu\text{m}$  or larger; and  
sintering, under non-oxidizing atmosphere, said  
5 mixture layer while being placed on said surface of the  
conductive metal foil.

22. The method for fabrication of a negative electrode  
for a rechargeable lithium battery as recited in claim 21,  
characterized in that provision of said mixture layer of the  
10 active material particles and the conductive metal powder on  
the surface of the conductive metal foil is achieved by  
coating a slurry containing the active material particles,  
the conductive metal powder and a binder on the surface of  
the conductive metal foil.

15 23. The method for fabrication of a negative electrode  
for a rechargeable lithium battery as recited in claim 21 or  
22, characterized in that said conductive metal powder  
contains copper and/or a copper alloy.

24. A method for fabrication of a negative electrode  
20 for a rechargeable lithium battery, characterized as  
including the steps of:

providing a layer of active material particles  
containing silicon and/or a silicon alloy on a surface of a  
conductive metal foil having a surface roughness Ra of 0.2  
25  $\mu\text{m}$  or larger; and

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

sintering, under non-oxidizing atmosphere, said layer of active material particles while it is placed on said surface of the conductive metal foil.

25. The method for fabrication of a negative electrode  
5 for a rechargeable lithium battery as recited in claim 24, characterized in that provision of said layer of active material particles on said surface of the conductive metal foil is achieved by coating a slurry containing the active material particles and a binder on the surface of the  
10 conductive metal foil.

26. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 21 - 25, characterized in that, prior to the sintering step, said mixture layer or said layer of active  
15 material particles is rolled while it is placed on said surface of the conductive metal foil.

27. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 21 - 26, characterized in that said conductive metal  
20 foil comprises a copper foil, a copper alloy foil, a metal foil having a copper surface layer, or a metal foil having a copper alloy surface layer.

28. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of  
25 claims 21 - 27, characterized in that said conductive metal

THIS PAGE BLANK (USPTO)

foil comprises an electrolytic copper foil, an electrolytic copper alloy foil, a metal foil having an electrolytic copper surface, or a metal foil having an electrolytic copper alloy surface.

5        29. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 21 - 28, characterized in that said sintering causes a metal component in said conductive metal foil and/or said conductive metal powder to diffuse into said active material  
10 particles.

30. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 29, characterized in that said sintering is carried out under such conditions that formation of an intermetallic compound  
15 between said metal component and silicon is not caused to occur in a detectable level by X-ray diffractometry.

31. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 29 or 30, characterized in that said metal component diffused into  
20 the active material particles is a copper element.

32. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 31, characterized in that said sintering is carried out under such conditions that formation of copper silicide is not  
25 caused to occur in a detectable level by X-ray

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

diffractometry.

33. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 22, 23 and 25 - 32, characterized in that said  
5 sintering is carried out under such conditions that said binder remains after the heat treatment.

34. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 21 - 33, characterized in that said sintering is  
10 achieved by a heat treatment at a temperature within the range of 200 °C - 500 °C.

35. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 22, 23 and 25 - 34, characterized in that said binder  
15 is polyimide.

36. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 35, characterized in that said polyimide is a condensate obtained by subjecting polyamic acid to a heat treatment.

20 37. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 22, 23 and 25 - 34, characterized in that said binder is a fluoro-containing binder.

38. The method for fabrication of a negative electrode  
25 for a rechargeable lithium battery as recited in claim 37,

THIS PAGE BLANK (USPTO)



characterized in that said binder is polyvinylidene fluoride or polytetrafluoroethylene.

39. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of  
5 claims 21 - 38, characterized in that said active material particles have a mean particle diameter of up to 10  $\mu\text{m}$ .

40. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 21 - 39, characterized in that said active material  
10 particles are composed of silicon.

41. A rechargeable lithium battery characterized as comprising the negative electrode either recited in any one of claims 1 - 20 or a negative electrode fabricated by the practice of the method recited in any one of claims 21 - 40,  
15 a positive electrode containing positive active material and a nonaqueous electrolyte.

42. An electrode for a rechargeable lithium battery, characterized in that a layer of active material particles composed of a material which alloys with lithium is provided  
20 on a current collector, said active material particles in the layer are sinter bonded to each other, and a component which does not alloy with lithium is diffused into the active material particles.

43. The electrode for a rechargeable lithium battery  
25 as recited in claim 42, characterized in that said

THIS PAGE BLANK (USPTO)

nonlithium-alloying component is diffused from said current collector.

44. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 42 or 43, characterized in that said  
5 layer of active material particles further includes conductive powder composed of a material which does not alloy with lithium.

45. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 42 - 44, characterized in  
10 that said nonlithium-alloying component is diffused from said conductive powder.

46. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 42 - 45, characterized in that a detectable level of an intermetallic compound between  
15 said lithium-alloying component and said nonlithium-alloying component does not exist in regions of said active material particles where the nonlithium-alloying component is diffused, when analyzed by X-ray diffractometry.

47. The electrode for a rechargeable lithium battery  
20 as recited in any one of claims 42 - 46, characterized in that said layer of active material particles further includes a binder.

48. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 47, characterized in that said binder is  
25 a binder which remains after a heat treatment for sintering.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

49. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 47 or 48, characterized in that said binder is polyimide.

50. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 49, characterized in that said polyimide is a condensate obtained by subjecting polyamic acid to a heat treatment.

51. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 47 or 48, characterized in that said binder is a fluoro-containing binder remaining after the heat treatment.

52. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 51, characterized in that said binder is polyvinylidene fluoride or polytetrafluoroethylene remaining after the heat treatment.

53. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 42 - 52, characterized in that said active material particles and/or said binder penetrates into pits on said surface of the conductive metal foil.

54. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 42 - 53, characterized in that said active material particles have a mean particle diameter of up to 10  $\mu\text{m}$ .

55. The electrode for a rechargeable lithium battery

THIS PAGE BLANK (USPTO)

as recited in any one of claims 42 - 54, characterized in that said active material particles contains silicon and/or a silicon alloy as said material that alloys with lithium.

56. The electrode for a rechargeable lithium battery  
5 as recited in claim 55, characterized in that said active material particles are composed of silicon.

57. The electrode for a rechargeable lithium battery  
as recited in any one of claims 42 - 56, characterized in that said component diffused into the active material  
10 particles is a copper element.

58. The electrode for a rechargeable lithium battery  
as recited in any one of claims 42 - 57, characterized in that said current collector comprises a copper foil, a copper alloy foil, a metal foil having a copper surface  
15 layer, or a metal foil having a copper alloy surface layer.

59. The electrode for a rechargeable lithium battery  
as recited in any one of claims 42 - 58, characterized in that said current collector comprises an electrolytic copper foil, an electrolytic copper alloy foil, a metal foil having  
20 an electrolytic copper surface, or a metal foil having an electrolytic copper alloy surface.

60. The electrode for a rechargeable lithium battery  
as recited in any one of claims 42 - 59, characterized in that said current collector has a surface roughness Ra of  
25 0.2  $\mu\text{m}$  or larger.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



61. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 44 - 60, characterized in that said conductive powder contains copper and/or a copper alloy.

5           62. The electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 42 - 61, characterized in that said active material particles contain silicon and/or a silicon alloy, said component diffused into the active material particles is a copper element, and a detectable  
10 level of copper silicide does not exist in regions of said electrode where said copper element is diffused, when analyzed by X-ray diffractometry.

63. A rechargeable lithium battery characterized as comprising a negative electrode comprising the electrode as  
15 recited in any one of claims 42 - 62, a positive electrode containing positive active material and a nonaqueous electrolyte.

64. A negative electrode for a rechargeable lithium battery characterized as obtainable by providing a  
20 conductive metal foil as a current collector and sintering, under reducing atmosphere, a mixture of active material containing silicon and/or a silicon alloy with conductive metal powder on a surface of said current collector.

65. The negative electrode for a rechargeable lithium  
25 battery as recited in claim 64, characterized in that a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

metal component in said conductive metal foil and/or said conductive metal powder is diffused into said active material.

66. The negative electrode for a rechargeable lithium  
5 battery as recited in claim 64 or 65, characterized in that said conductive metal foil has a surface roughness Ra of 0.2  $\mu\text{m}$  or larger.

67. The negative electrode for a rechargeable lithium  
battery as recited in any one of claims 64 - 66,  
10 characterized in that said reducing atmosphere is hydrogen-containing atmosphere.

68. The negative electrode for a rechargeable lithium  
battery as recited in any one of claims 64 - 67,  
characterized in that said conductive metal foil comprises  
15 an electrolytic copper foil, an electrolytic copper alloy foil, a metal foil having an electrolytic copper surface, or a metal foil having an electrolytic copper alloy surface.

69. A method for fabrication of a negative electrode  
for a rechargeable lithium battery, characterized as  
20 including the steps of:

providing a mixture of active material containing  
silicon and/or a silicon alloy with conductive metal powder  
on a surface of a conductive metal foil; and

sintering the mixture under reducing atmosphere while  
25 it is placed on said surface of the conductive metal foil.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

70. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 69, characterized in that provision of the active material and conductive metal powder on the surface of the conductive metal foil is achieved by coating a slurry containing the active material, the conductive metal powder and a binder on the surface of the conductive metal foil.

71. The method for fabrication of a negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in claim 69 or 70, characterized in that said conductive metal foil has a surface roughness Ra of 0.2  $\mu\text{m}$  or larger.

72. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 69 - 71, characterized in that said reducing atmosphere is hydrogen-containing atmosphere.

73. The negative electrode for a rechargeable lithium battery as recited in any one of claims 69 - 72, characterized in that said conductive metal foil comprises an electrolytic copper foil, an electrolytic copper alloy foil, a metal foil having an electrolytic copper surface, or a metal foil having an electrolytic copper alloy surface.

74. A rechargeable lithium battery characterized as comprising the negative electrode either recited in any one of claims 64 - 68 or a negative electrode fabricated by the practice of the method recited in any one of claims 69 - 73,

**THIS PAGE BLANK** (USPTO)

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性
- 5 金属粉末とバインダーの混合物の層を前記集電体の表面上で非酸化性雰囲気下で焼結して得られ、前記バインダーが、焼結のための熱処理後に残存していることを特徴とするリチウム二次電池用負極。
2. 前記導電性金属箔及び/または前記導電性金属粉末中の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散していることを特徴とする請求項1に記載
- 10 のリチウム二次電池用負極。
3. 前記導電性金属粉末が銅または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用負極。
4. (補正後) 表面粗さ  $R_a$  が  $0.2 \mu m$  以上である導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質粒子とバイン
- 15 ダーの層を前記集電体の表面上で非酸化性雰囲気下で焼結して得られ、前記バインダーが、焼結のための熱処理後に残存していることを特徴とするリチウム二次電池用負極。
5. 前記導電性金属箔中の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散していることを特徴とする請求項4に記載のリチウム二次電池用負極。
- 20 6. 前記導電性金属箔が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
7. 前記導電性金属箔が、電解銅箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔で
- 25 あることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。

8. 前記活物質粒子に拡散する金属成分が銅であることを特徴とする請求項2、3及び5～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
9. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子が入り込んでい
- 5 ることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
10. (削除)
11. (削除)
12. (補正後) 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
13. 前記ポリイミドが、ポリアミド酸を熱処理することにより縮合させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池用負極。
14. (補正後) 前記バインダーが、フッ素原子を含むバインダーの
- 15 熱処理後のものであることを特徴とする請求項1～9及び12～13のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
15. 前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンの熱処理後のものであることを特徴とする請求項14に記載のリチウム二次電池用負極。
- 20 16. (補正後) 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子及び/または前記バインダーが入り込んでいることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
17. 前記活物質粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 25 18. 前記活物質粒子に金属成分が拡散した領域においてX線回折でケイ化銅が検出されないことを特徴とする請求項1～17のいずれか1



項に記載のリチウム二次電池用負極。

19. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項1～18.のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
20. 前記焼結のための熱処理温度が200℃～500℃の範囲内で
- 5 あることを特徴とする請求項1～19.のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
21. (補正後) 表面粗さRaが0.2μm以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子と導電性金属粉末とバインダーの混合物の層を形成する工程と、
- 10 前記混合物の層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に前記バインダーが熱処理後に残存する条件で焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。
22. (補正後) 前記活物質粒子、前記導電性金属粉末、及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、
- 15 前記混合物の層を前記導電性金属箔の表面上に形成することを特徴とする請求項21に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
23. 前記導電性粉末が、銅及び／または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項21または22に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 20 24. (補正後) 表面粗さRaが0.2μm以上である導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子とバインダーの層を形成する工程と、
- 前記活物質粒子とバインダーの層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に前記バインダーが熱処理後に残存する条件で焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 25

25. (補正後) 前記活物質粒子及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質粒子とバインダーの層を前記導電性金属箔の表面上に形成することを特徴とする請求項24に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 5 26. (補正後) 前記焼結工程の前に、前記混合物の層または前記活物質粒子とバインダーの層を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で圧延することを特徴とする請求項21～25のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
27. 前記導電性金属箔が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅
- 10 層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特徴とする請求項21～26のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
28. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔
- 15 であることを特徴とする請求項21～27のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
29. 前記焼結によって、前記導電性金属箔及び／または前記導電性粉末の金属成分が、前記活物質粒子中に拡散することを特徴とする請求項21～28のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 20 30. X線回折で前記金属成分とケイ素との金属間化合物の析出が検出されないような条件で焼結することを特徴とする請求項29に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
31. 前記活物質粒子中に拡散する金属成分が銅元素であることを特徴とする請求項29または30に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 25

32. X線回折でケイ化銅の析出が検出されないような条件で焼結することを特徴とする請求項31に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
33. (削除)
- 5 34. (補正後) 200℃～500℃の範囲内の温度で熱処理して焼結することを特徴とする請求項21～32のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
35. (補正後) 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求項21～34のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極
- 10 の製造方法。
36. 前記ポリイミドが、ポリアミド酸を熱処理することにより縮合させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項35に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
37. (補正後) 前記バインダーがフッ素原子を含むバインダーであ
- 15 ることを特徴とする請求項21～34のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
38. 前記バインダーがポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項37に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 20 39. 前記活物質粒子の平均粒径が10μm以下であることを特徴とする請求項21～38のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
40. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項21～39のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 25 41. 請求項1～20のいずれか1項に記載の負極または請求項21～40のいずれか1項に記載の方法により製造された負極と、正極活物

質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次電池。

- 4 2. (補正後) リチウムと合金化する材料からなる活物質粒子の層が集電体上に設けられており、前記活物質粒子の層において前記活物質
- 5 粒子が焼結によって互いに結合されており、かつ前記活物質粒子中にリチウムと合金化しない成分が拡散しており、前記活物質粒子の層に焼結のための熱処理後に残存しているバインダーが含まれることを特徴とするリチウム二次電池用電極。
- 4 3. リチウムと合金化しない成分が前記集電体から拡散しているこ
- 10 とを特徴とする請求項 4 2 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 4 4. 前記活物質粒子の層にリチウムと合金化しない材料からなる導電性粉末が混合されていることを特徴とする請求項 4 2 または 4 3 に記載のリチウム二次電池用電極。
- 4 5. リチウムと合金化しない成分が前記導電性粉末から拡散してい
- 15 ることを特徴とする請求項 4 2 ～ 4 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 4 6. リチウムと合金化しない成分が拡散している前記活物質粒子中の領域において、前記リチウムと合金化する成分と前記リチウムと合金化しない成分との金属間化合物が X 線回折で検出されないことを特徴とする請求項 4 2 ～ 4 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 20 4 7. (削除)
- 4 8. (削除)
- 4 9. (補正後) 前記バインダーがポリイミドであることを特徴とする請求項 4 2 ～ 4 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 25 5 0. 前記ポリイミドがポリアミド酸を熱処理することにより縮合させて得られたポリイミドであることを特徴とする請求項 4 9 に記載のリ

チウム二次電池用電極。

5 1. (補正後) 前記バインダーが、フッ素原子を含むバインダーの熱処理後のものであることを特徴とする請求項 4 2～4 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

5 5 2. 前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンの熱処理後のものであることを特徴とする請求項 5 1 に記載のリチウム二次電池用電極。

5 3. 前記導電性金属箔表面の凹部分に前記活物質粒子及び／または前記バインダーが入り込んでいることを特徴とする請求項 4 2～5 2 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

5 4. (補正後) 前記活物質粒子の平均粒径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 4 2～5 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

5 5. 前記活物質粒子がリチウムと合金化する材料としてケイ素及び／またはケイ素合金を含むことを特徴とする請求項 4 2～5 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

5 6. 前記活物質粒子がケイ素粉末であることを特徴とする請求項 5 5 に記載のリチウム二次電池用電極。

5 7. 前記活物質粒子に拡散する成分が銅元素であることを特徴とする請求項 4 2～5 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

5 8. 前記集電体が、銅箔もしくは銅合金箔、または表面に銅層を設けた金属箔もしくは表面に銅合金層を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 4 2～5 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。

5 9. 前記集電体が、電解銅箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項 4 2～5 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二

次電池用電極。

60. 前記集電体の表面粗さ  $R_a$  が、 $0.2\mu m$  以上であることを特徴とする請求項 42～59 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
- 5 61. 前記導電性粉末が、銅及び／または銅合金を含む粉末であることを特徴とする請求項 44～60 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
62. 前記活物質粒子がケイ素及び／またはケイ素合金を含み、かつ前記活物質粒子に拡散する成分が銅元素である電極であって、該電極の
- 10 銅元素が拡散している領域において、X線回折でケイ化銅が検出されないことを特徴とする請求項 42～61 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用電極。
63. 請求項 42～62 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴とするリチウム二次電池。
- 15 64. (補正後) 導電性金属箔を集電体とし、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末とバインダーの混合物を前記集電体の表面上で還元性雰囲気下に前記バインダーが熱処理後に残存する条件で焼結して得られることを特徴とするリチウム二次電池用負極。
- 20 65. 前記導電性金属箔及び／または前記導電性金属粉末中の金属成分が、前記活物質材料中に拡散していることを特徴とする請求項 64 に記載のリチウム二次電池用負極。
66. 前記導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  が  $0.2\mu m$  以上であることを特徴とする請求項 64 または 65 に記載のリチウム二次電池用負極。
- 25 67. 前記還元性雰囲気が水素を含む雰囲気であることを特徴とする請求項 64～66 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

68. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔であることを特徴とする請求項64～67のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 5 69. (補正後) 導電性金属箔の表面上に、ケイ素及び/またはケイ素合金を含む活物質材料と導電性金属粉末とバインダーの混合物を配置する工程と、
- 前記混合物を前記導電性金属箔の表面上に配置した状態で還元性雰囲気下に前記バインダーが熱処理後に残存する条件で焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 10 70. 前記活物質材料、前記導電性金属粉末、及びバインダーを含むスラリーを前記導電性金属箔の表面上に塗布することにより、前記活物質材料及び前記導電性金属粉末を前記導電性金属箔の表面上に配置することを特徴とする請求項69に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 15 71. 前記導電性金属箔の表面粗さ  $R_a$  が  $0.2\mu\text{m}$  以上であることを特徴とする請求項69または70に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
72. 前記還元性雰囲気が水素を含む雰囲気であることを特徴とする請求項69～71のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。
- 20 73. 前記導電性金属箔が、銅電解箔もしくは電解銅合金箔、または表面に電解銅を設けた金属箔もしくは表面に電解銅合金を設けた金属箔

THIS PAGE BLANK (USPTO)





## 特 許 協 力 条 約

発信人 日本国特許庁（国際予備審査機関）

出願人代理人

目次 賦

あて名

〒 540-0012

大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号  
西村ビル 宮崎・目次特許事務所

原

PCT

国際予備審査報告の送付の通知書

(法施行規則第57条)  
(PCT規則71.1)

発送日

(日.月.年)

26.11.02

出願人又は代理人  
の書類記号

F-449PCT

重要な通知

国際出願番号

PCT/JPO1/07519

国際出願日

(日.月.年)

31.08.01

優先日

(日.月.年)

01.09.00

出願人（氏名又は名称）

三洋電機株式会社

1. 国際予備審査機関は、この国際出願に関して国際予備審査報告及び付属書類が作成されている場合には、それらをこの送付書とともに送付することを、出願人に通知する。
2. 国際予備審査報告及び付属書類が作成されている場合には、すべての選択官庁に通知するために、それらの写しを国際事務局に送付する。
3. 選択官庁から要求があったときは、国際事務局は国際予備審査報告（付属書類を除く）の英語の翻訳文を作成し、それをその選択官庁に送付する。
4. 注 意

出願人は、各選択官庁に対し優先日から30月以内に（官庁によってはもっと遅く）所定の手続（翻訳文の提出及び国内手数料の支払い）をしなければならない（PCT39条（1））（様式PCT/IB/301とともに国際事務局から送付された注を参照）。

国際出願の翻訳文が選択官庁に提出された場合には、その翻訳文は、国際予備審査報告の付属書類の翻訳文を含まなければならない。

この翻訳文を作成し、関係する選択官庁に直接送付するのは出願人の責任である。

選択官庁が適用する期間及び要件の詳細については、PCT出願人の手引き第II巻を参照すること。

名称及びあて名

日本国特許庁（IPEA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員

特 許 庁 長 官

4 X

9 1 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

様式PCT/IPEA/416（1992年7月）

（添付用紙の注意書きを参照）

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 注 意

### 1. 文献の写しの請求について

国際予備審査報告に記載された文献であって国際調査報告に記載されていない文献の複写

特許庁にこれらの引用文献の写しを請求することもできますが、独立行政法人工業所有権総合情報館（特許庁庁舎2階）で公報類の閲覧・複写および公報以外の文献複写等の取り扱いをしています。

〔担当及び照会先〕

〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目4番3号（特許庁庁舎2階）

独立行政法人工業所有権総合情報館

【公報類】 閲覧部 TEL 03-3581-1101 内線3811~2

【公報以外】 資料部 TEL 03-3581-1101 内線3831~3

また、（財）日本特許情報機構でも取り扱いをしています。

これらの引用文献の複写を請求する場合は下記の点に注意してください。

〔申込方法〕

（1）特許（実用新案・意匠）公報については、下記の点を明記してください。

○特許・実用新案及び意匠の種類

○出願公告又は出願公開の年次及び番号（又は特許番号、登録番号）

○必要部数

（2）公報以外の文献の場合は、下記の点に注意してください。

○国際予備審査報告の写しを添付してください（返却します）。

〔申込み及び照会先〕

〒135-0016 東京都江東区東陽4-1-7 佐藤ビル

財団法人 日本特許情報機構 情報処理部業務課

TEL 03-3508-2313

注）特許庁に対して文献の写しの請求をすることができる期間は、国際出願日から7年です。

2. 各選択官庁に対し、国際出願の写し（既に国際事務局から送達されている場合は除く）及びその所定の翻訳文を提出し、国内手数料を支払うことが必要となります。その期限については各国ごとに異なりますので注意してください。（条約第22条、第39条及び第64条(2)(a)(i)参照）

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

METSUGI, Makoto  
Nishimura Bldg.  
6-5, Tanimachi 1-chome, Chuo-ku  
Osaka-shi, Osaka 540-0012  
JAPON

Date of mailing (day/month/year)  
14 March 2002 (14.03.02)

Applicant's or agent's file reference  
F-449PCT

IMPORTANT NOTICE

International application No.  
PCT/JP01/07519

International filing date (day/month/year)  
31 August 2001 (31.08.01)

Priority date (day/month/year)  
01 September 2000 (01.09.00)

Applicant

SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:  
KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EC, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OA, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG,

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 14 March 2002 (14.03.02) under No. WO 02/21616

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.91.11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## TENT COOPERATION TREA



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

INFORMATION CONCERNING ELECTED  
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

To:

METSUGI, Makoto  
Nishimura Bldg.  
6-5, Tanimachi 1-chome, Chuo-ku  
Osaka-shi, Osaka 540-0012  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 01 August 2002 (01.08.02)		
Applicant's or agent's file reference F-449PCT		IMPORTANT INFORMATION
International application No. PCT/JP01/07519	International filing date (day/month/year) 31 August 2001 (31.08.01)	Priority date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)
Applicant SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al		

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP : AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR  
National : AU,BG,CA,CN,DE,GB,IL,KP,KR,MN,NO,NZ,PL,RO,RU,SE,SK,US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request: -

AP : GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW  
EA : AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM  
OA : BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG  
National : AE,AG,AL,AM,AT,AZ,BA,BB,BR,BY,BZ,CH,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DZ,EC,EE,  
ES,FI,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,  
MK,MW,MX,MZ,PH,PT,SD,SG,SI,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(e)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 38(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed until 31 months from the priority date for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 G n va 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: Zakaria EL KHODARY Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)



## PCT COOPERATION TREATY



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

METSUGI, Makoto  
Nishimura Bldg.  
6-5, Tanimachi 1-chome, Chuo-ku  
Osaka-shi, Osaka 540-0012  
JAPAN

Date of mailing (day/month/year) 01 November 2001 (01.11.01)	
Applicant's or agent's file reference F-449PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP01/07519	International filing date (day/month/year) 31 August 2001 (31.08.01)
International publication data (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)
Applicant SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the data of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
01 Sept 2000 (01.09.00)	2000-265900	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
01 Sept 2000 (01.09.00)	2000-265901	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
28 Deco 2000 (28.12.00)	2000-401501	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
24 Augu 2001 (24.08.01)	2001-254261	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  S. Mandallaz  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

COPY

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP01/07519



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

METSUGI, Makoto  
Nishimura Bldg.  
6-5, Tanimachi 1-chome, Chuo-ku  
Osaka-shi, Osaka 540-0012  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 01 November 2001 (01.11.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference F-449PCT	
International application No. PCT/JP01/07519	International filing date (day/month/year) 31 August 2001 (31.08.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)
Applicant SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
01 Sept 2000 (01.09.00)	2000-265900	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
01 Sept 2000 (01.09.00)	2000-265901	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
28 Dec 2000 (28.12.00)	2000-401501	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)
24 Aug 2001 (24.08.01)	2001-254261	JP	19 Octo 2001 (19.10.01)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

S. Mandallaz

Telephone No. (41-22) 338.83.38

COMPL  
Y-100

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 01 August 2002 (01.08.02)	
International application No. PCT/JP01/07519	Applicant's or agent's file reference F-449PCT
International filing date (day/month/year) 31 August 2001 (31.08.01)	Priority date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)
Applicant FUKUI, Atsushi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 March 2002 (27.03.02)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Zakaria EL KHODARY
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## TENT COOPERATION TREA



**PCT**  
**NOTIFICATION OF TRANSMITTAL**  
**OF COPIES OF TRANSLATION**  
**OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY**  
**EXAMINATION REPORT**

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

METSUGI, Makoto  
 Nishimura Bldg.  
 6-5, Tanimachi 1-chome, Chuo-ku  
 Osaka-shi, Osaka 540-0012  
 Japan

Date of mailing (day/month/year) 25 March 2003 (25.03.03)	
Applicant's or agent's file reference F-449PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP01/07519	International filing date (day/month/year) 31 August 2001 (31.08.01)
Applicant SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al	

**1. Transmittal of the translation to the applicant.**

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

**2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.**

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,CA,CN,KP,RO,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,AE,AG,AL,AM,AT,AU,ÄZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CH,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,  
 FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KR,KZ,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,  
 MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,  
 ZW,OA

**3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).**

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 338.90.90	Authorized officer  Elliott PERETTI (Fax 338 9090)  Telephone No. (41-22) 338 9906
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)